

**Synthese und katalytische Aktivität der *p*-, *d*- und
f-Elementkomplexe mit Phosphorylid-,
Pentafluorphenylamido- und Phosphoraniminato-
Liganden**

Dissertation

Zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität-Marburg
vorgelegt von

Alexander Khvorost
aus
Jekaterinburg

Marburg/Lahn 2003

Eingereicht am:
bei dem Fachbereich Chemie

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Dehnicke

1. Prüfer:
 2. Prüfer:
- der Disputation

Tag der Disputation:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Juli 1999 bis Dezember 2002 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Meiner Familie gewidmet

Dank

Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung und vielfältige Unterstützung, sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft und unerschöpflichen Optimismus, die während der ganzen Arbeit meine Forschungsbegeisterung warm gehalten haben. Außerdem möchte ich ihm ganz besonders für sein Verständnis und Vertrauen gerade in der Anfangsphase der Promotion danken.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Klaus Harms, Frau Gertraud Geiseler und Frau Dr. Jennifer Kipke für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen. Hier möchte ich mich vor allem bei Herrn Dr. Klaus Harms bedanken, der sich bei den Messungen und Berechnungen unglaublich viel Mühe gegeben hat, sehr viel Zeit investiert hat und immer bereit war, bei den auftretenden Problemen mit Rat und Tat zu helfen.

Ich danke Frau Prof. Dr. Ruth Gschwind, Frau Dr. Xiulan Xie, Herrn Gert Häde und Herrn Alfonse Mbonimana für ihre großartige Hilfe bei der Durchführung vieler aufwändigen NMR-Experimente und ihre stete Hilfsbereitschaft bei den auftretenden Schwierigkeiten.

Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner, Herrn Mario Puchner und Herrn Bernd Schneider danke ich für die Zusammenarbeit im Rahmen einer Kooperation mit der polymerchemischen Arbeitsgruppe. Herrn Mario Puchner danke ich für seine Diskussionsbereitschaft bei der Interpretation der Polymerisationsergebnisse sowie für die Hilfe beim Erlernen der DSC-Methode. Herrn Bernd Schneider danke ich für die Durchführung der GPC-Experimente.

Ich danke weiterhin Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke für die Übernahme des Zweitgutachtens und für seine freundliche Art, mir bei der Interpretation einiger spektroskopischer Daten geholfen zu haben.

Herrn Klaus Lennick danke ich für die zuverlässige Durchführung der Elementaranalysen.

Darüber hinaus gilt mein Dank dem gesamten Fachbereich, den Serviceabteilungen, den Glasbläsern, Elektronikern, Elektrikern und Feinmechanikern, die bei auftretenden technischen Problemen im Laboralltag immer geholfen haben.

Ohne den Zuspruch von Herrn Dr. Evgeni Avtomonov und Herrn Dr. Konstantin Rufanov wäre meine Promotion in Marburg überhaupt nicht in Betracht gezogen worden. Vielen Dank dafür, wie auch für die fruchtbaren Diskussionen, die ebenso viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vasya Kotov danke ich für seine freundliche Gesellschaft während seines Aufenthaltes in Marburg und für seine beispiellose menschliche Hilfe in schwierigen Momenten meines Lebens.

Frau Irene Barth, dem „guten Geist“ der Arbeitsgruppe, danke ich für ihre großartige Hilfe im Laboralltag, sowie für das gute Arbeitsklima, für das sie immer gesorgt hat.

Udo Garrelts spreche ich meinen außerordentlichen Dank für die mühsame Aufgabe des Korrekturlesens aus.

Herrn Dr. Karsten Korth und Herrn Dr. Carsten Jost danke ich für ihre Hilfe in der Orientierungsphase in Marburg.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die Zusammenarbeit, die wesentlich zum Erfolg der Arbeit beigetragen hat.

Herrn Dr. Thorsten Schneider danke ich für seine Hilfsbereitschaft bei auftretenden Problemen mit „wilden Rechnern“.

Markus Seip danke ich für seine ständige selbstlose Hilfsbereitschaft.

Nicole Buß, Daniel Garbe, Gunnar Schroeder, Frederik Laquai, Tim Vogel und Anja Gräßlin danke ich für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Vertiefungspraktika.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Marina, meinen Eltern und meinem Bruder Alexej („der Junge“) bedanken, die mich in jeder Hinsicht unterstützt haben und ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Verbindungen

Erläuterungen

Einleitung

Phosphoraniminato-Komplexe	2
Phosphorylid-Komplexe	3
Metallkomplexe mit Perfluoranilid-Liganden	4
Zielsetzung	6

A. Titankomplexe mit Phosphoryliden

1. Kenntnisstand und Zielsetzung	7
2. Diskussion der Ergebnisse	11
2.1 Halbsandwich Titanylidkomplexe	11
2.2 Reaktivitätsuntersuchung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ gegenüber anderen Titanverbindungen	15

B. Phosphoraniminatokomplexe des Titans und Zirkoniums

1. Kenntnisstand und Zielsetzung	16
2. Diskussion der Ergebnisse	37

C. Phosphoraniminatokomplexe des Samariums und Yttriums

1. Kenntnisstand und Zielsetzung	45
2. Diskussion der Ergebnisse	52

D. Pentafluorphenylamido-Komplexe

1. Kenntnisstand und Zielsetzung	76
----------------------------------	----

2. Diskussion der Ergebnisse	81
2.1 Amide des Lithiums, Kaliums, Magnesiums und Aluminiums	81
2.2 Amide des Titans, Zirkoniums und Vanadiums	103
2.3 Amide des Samariums und Yttriums	125

E. Polymerisationskatalyse

1. Kenntnisstand und Zielsetzung	141
1.1 Olefin-Polymerisation	141
1.2 Ringöffnende Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton	147
2. Diskussion der Ergebnisse	150
2.1 Cyclopentadienyl-Komplexe des Titans als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation	150
2.2 Amide des Titans als Katalysatoren für die Ethen-Polymerisation	153
2.3 Vanadium-Amide als Katalysatoren für die Ethen-Propen-Copolymerisation	154
2.4 Metall-Amide als Katalysatoren für die ROP von ϵ -Caprolacton	157

Zusammenfassung	162
------------------------	------------

Experimenteller Teil

Versuchsdurchführung	185
Spektroskopische Methoden	185
Analytische Methoden	186
Ausgangsverbindungen	187
Modifizierte Literaturvorschriften	188
Beschreibung der Versuche	191
Ethenpolymerisation	253
Ethen-Propen-Copolymerisation	255
Ringöffnende-Polymerisation (ROP)	257

Kristallographischer Anhang	262
------------------------------------	------------

Literaturverzeichnis	294
-----------------------------	------------

Verzeichnis der Verbindungen

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{CHPh}_3)\text{Cl}_2]$	1
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CHPh}_3)\text{Cl}_2]$	2
$[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_3]$	3
$[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	4
$[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NMe}_2)_2]$	5
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_2]$	6
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$	7
$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}]$	8
$[\text{Zr}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NMe}_2)]$	9
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)]$	10
$[\text{Bu}_3\text{PNH}_2]\text{N}_3$	11
$[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2]^+ [\{\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)\}_2(\mu\text{-N}_3)]^-$	12
$[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	13
$[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	14
$[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$	15
$[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$	16
$[\text{Sm}(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$	17
$[\text{Y}(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$	18
$[\text{K}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{DME})]$	19
$[\text{KN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$	20
$[\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$	21
$[\text{Li}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{OEt}_2)_2]$	22
$[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2]$	23
$[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{OEt}_2)_2]$	24
$[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2]$	25
1,2-(NHC_6F_5)- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	26
1,2-(NHC_6F_5) $_2\text{C}_6\text{H}_4$	27
$[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$	28

$[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{CH}_3)_2]$	29
$[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)]$	30
$[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$	31
$[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{CH}_3)]$	32
$[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$	33
$[\text{Al}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)]$	34
$[\text{Al}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)(\text{OEt}_2)_2]$	35
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NMe}_2)_2]$	36
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{Cl}_2]$	37
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$	38
$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$	39
$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{NMe}_2)_2]$	40
$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3(\text{NMe}_2)]$	41
$[\text{Ti}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2(\text{NHMe}_2)]$	42
$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_2]$	43
$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$	44
$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2\text{Cl}_2]$	45
$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OEt}_2)]$	46
$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{CH}_3)_2]$	47
$[\text{Ti}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)_2(\text{OEt}_2)]$	48
$[\text{Zr}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3(\text{NMe}_2)]$	49
$[\text{V}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$	50
$[\text{V}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{NMe}_2)_2]$	51
$[\text{V}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2]$	52
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$	53
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\text{THF})_2]$	54
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	55
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$	56
$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4]$	57
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$	58
$[\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$	59
$\text{Li}[\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})_2]$	60
$[\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2]$	61
$[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2]$	62

Erläuterungen

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
Ar	Arylrest
Bz	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ (Benzyl)
^nBu	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (<i>n</i> -Butyl)
^tBu	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (<i>tert</i> -Butyl)
Cp	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (η^5 -Cyclopentadienyl)
Cp*	$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)
Cy	C_6H_{11} (Cyclohexyl)
DSC	Differenzkalorimetrie
DFDAB	N,N'-Pentafluorphenyl-1,2-diamidobenzol
DFDPA	Decafluordiphenylamid
Dip	2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (2,6-Diisopropylphenyl)
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPCEE	Dichlorphenylessigsäureethylester
EASC	Ethylaluminiumsesquichlorid
Et	Ethyl
GPC	Gelpermeationschromatographie
L	neutraler 2-Elektronen-Ligand
M	Metall (allg. falls nicht weiter spezifiziert)
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl
Mes	2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (Mesityl)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Magnetische Kernrezonanz)
PE	Polyethylen
PFAP	2-Pentafluorphenylamido-pyridin
Ph	C_6H_5 (Phenyl)
^nPr	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (<i>n</i> -Propyl)
^iPr	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (iso-Propyl)
Py, py	Pyridin
Pz	Pyrazolyl
R	Alkylrest
ROP	ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
Tos	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ (<i>para</i> -Tolylsulfonyl, Tosyl)
Tp	κ^3 -Hydrido-tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat
X	monoanionischer 2-Elektronen-Ligand

Literaturhinweise sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern ^[1] gekennzeichnet.

Verbindungen sind durch fettgedruckte Zahlen **1** symbolisiert.

Fettgedruckte Ziffern mit Punkt (**1.**) bezeichnen Gliederungspunkte im Experimentalteil.

In aller Regel werden in den Reaktionsgleichungen und Schemata die Formalladungen der Übersichtlichkeit halber weggelassen, falls sie nicht zum Verständnis notwendig sind.

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

1. "Titankomplexe mit Phosphorylidliganden", Vortrag auf der Tagung des Heidelberger Graduiertenkollegs „Metallorganische Chemie“, Blaubeuren, 24 – 25 Juli **2000**.
2. „Phosphoraniminatokomplexe der Übergangsmetalle“, Vortrag auf dem Gutachterkolloquium des DFG-Schwerpunktes „Nitridobrücken“, Eltville, 3 - 4 November **2000**.
3. K. Weber, K. Korn, A. Schorm, J. Kipke, M. Lemke, A. Khvorost, K. Harms, J. Sundermeyer, „Recent Advances in the Synthesis of N-Heteroatom Substituted Imido Complexes Containing a Nitrido Bridge [M=N-E] (M = Group 4, 5 and 6 Metal, E = B, Si, Ge, P, S), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, im Druck.

Einleitung

In der Organometallchemie beschäftigt man sich mit der Steuerung der Reaktivität von Metall-Kohlenstoff-Bindungen durch Coliganden. Resultate dieser Studien finden vielfältige Anwendungen, z.B. in der homogenen Katalyse^[1]. Zu den wichtigsten π -Akzeptorliganden zur Stabilisierung niederer Oxidationsstufen gehören Carbonyl- und Phosphanliganden. Dagegen stabilisieren Oxo- oder Alkoxo- bzw. Imido- oder Amidoliganden als π -Donatoren hohe Oxidationsstufen. Cyclopentadienylliganden vermögen aufgrund ihrer π -Donor- und δ -Akzeptor-Eigenschaft sowohl hohe als auch niedere Oxidationsstufen zu stabilisieren^[2]. Als Liganden für *d*-elektronenarme Übergangsmetalle eignen sich insbesondere Amidoliganden (NR₂)^[3], die im Vergleich zum Alkoxoliganden aufgrund der zweifachen Substituierbarkeit am Donoratom bessere Möglichkeiten zum Ligand- und Komplexdesign eröffnen. Die seit Jahrzehnten bekannte Chemie der Amidometallkomplexe erfuhr aufgrund des großen synthetischen und anwendungsorientierten Potenzials eine außerordentliche Wiederbelebung, so dass man in letzter Zeit von einer „Renaissance der Amidometallchemie“ sprach^[4].

Auch die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Synthese, der Strukturchemie sowie mit Reaktivitätsuntersuchungen und mit dem Anwendungspotenzial von Metallkomplexen mit monoanionischen N-Donator-Liganden. Als Substituenten am Haftatom N werden hier stark elektronenziehende Gruppen –C₆F₅ und –PR₃⁺ eingesetzt, so dass die resultierenden Liganden modulierbare elektronendonierende Eigenschaften aufweisen. Bei der Verwendung solcher, in ihrer Donorstärke moderaten Ligandsysteme in Komplexverbindungen sollte die Lewis-Acidität des Metallzentrums erhalten bleiben. Die Kombination der vergleichsweise schwachen Donorstärke mit sterischem Anspruch Eigenschaften sollte dazu führen, dass die synthetisierten Komplexe ein Potenzial als katalytisch aktive Lewis-Säuren in Koordinationspolymerisationsprozessen besitzen.

Phosphoraniminato-Komplexe

Phosphoraniminatokomplexe enthalten den Liganden $[R_3PN]^-$ in terminaler, verbrückender oder überkappernder Koordinationsform (Abb. 1).

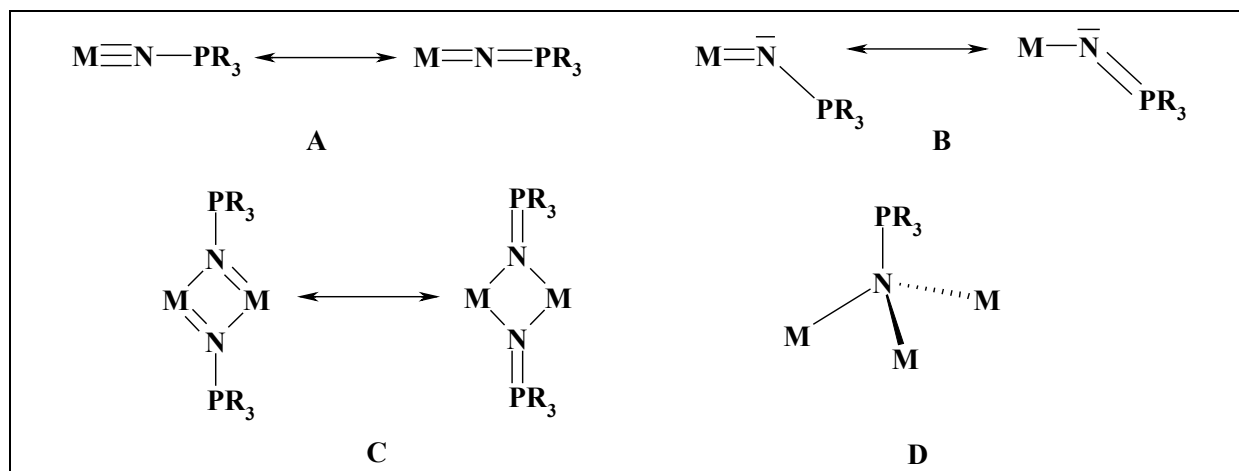


Abb. 1: Mesomere Grenzstrukturen und Koordinationsmodi A - D in Phosphoraniminatokomplexen (Formalladungen sind weggelassen)

Zahlreiche Untersuchungen ^[5-7] zeigen, dass die freien *p*-Elektronenpaare des Stickstoffatoms sich an der Metall-Ligand Bindung beteiligen und dass die M-N Bindung in vielen Fällen Doppelbindungs- bzw. Dreifachbindungscharakter besitzt. Das bedeutet aber, dass in einer der Grenzstrukturen die Phosphoraniminato-Einheit als (σ , 2π)-Donorligand dient (Abb. 2) und somit mit dem Cyclopentadienyl-Liganden isolobal ist ^[8, 9], dessen Komplexe mit Übergangsmetallen ein großes Potential als Katalysatoren in z.B. Hydrierungs-, Aminierungs-, Silylierungs-, Oligomerisierungs-, Polymerisierungs- und Cyclisierungsprozessen besitzen ^[10].

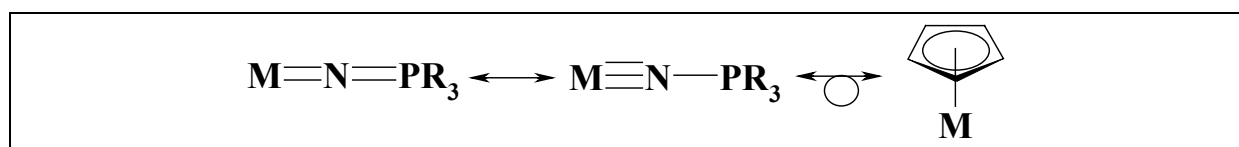


Abb. 2: ψ -Isolobalbeziehung zwischen Phosphoraniminato- und Cp-Liganden

Außerdem wurde auch festgestellt, dass die Phosphoraniminato-Einheit dem Cp-Substituenten nicht nur elektronisch, sondern auch sterisch ähnlich ist ^[11]. Diese Analogie lässt auch ein ähnliches Anwendungspotential der R_3PN -Liganden vermuten. Die jüngsten Untersuchungen ergeben tatsächlich, dass die Phosphoraniminato-Komplexe außergewöhnlich

gute katalytische Aktivitäten in verschiedenen Polymerisationsprozessen zeigen: $[\text{CpTi}(\text{NP}^i\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ und $[(^i\text{Bu}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2]$ sind aktiv in der Ethenpolymerisation^[12, 13], $[(\text{Me}_3\text{PN})\text{NiBr}]_4$ - in der vinyli-schen Polymerisation des Norbornens^[14], $[(\text{Ph}_3\text{PN})_3\text{Sm}]$ – in der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton^[15].

Durch gezielte Variation der Reste R können die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Phosphoraniminato-Komplexe an die spezifische Zwecke (z.B. in der Katalyse) angepasst werden.

Phosphorylid-Komplexe

Wird das Stickstoffatom des Phosphoraniminatoliganden durch die CH-Einheit ersetzt, erhält man ein metalliertes Ylid, wobei der durch diese Substitution gebildete Komplex selbst nicht als isolobal oder gar isoelektronisch zum Phosphoraniminatokomplex bezeichnet werden darf, da der anionische C-Ligand dem Metallzentrum maximal vier Elektronen anbietet, also als $1\sigma, 1\pi$ -Donor wirken kann, und nicht als $1\sigma, 2\pi$ -Donor (Abb. 3).

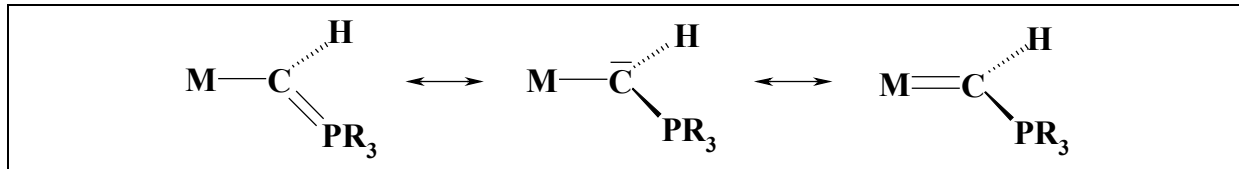


Abb. 3: Mesomere Grenzstrukturen eines C-metallierten Phosphorylidkomplexes (Formalladungen wurden weggelassen)

Es bestehen aber, wie im Falle eines R_3PN -Komplexes, zwei alternative Wege zur Delokalisierung der Ladung am Kohlenstoffatom:

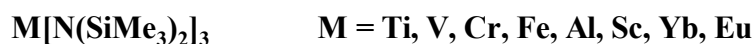
- Rückbindung in leere Orbitale der Phosphoniumgruppe (negative Hyperkonjugation).
- Delokalisierung in freie d-Orbitale des Metallzentrums.

Obwohl die ersten Metallkomplexe mit metallierten Phosphorylidliganden schon vor 30 Jahren untersucht wurden, ist die Zahl der Arbeiten auf dem Gebiet der frühen Übergangsmetalle relativ gering (siehe **Kapitel A**), was auf die komplexe Reaktivität der Phosphorylide und häufig unerwartete Reaktionen zurückzuführen ist. In seiner Fähigkeit, eine σ - und eine π -Bindung einzugehen, ähnelt der Ligand $[\text{R}_3\text{P-CR}']^-$ den isoelektronischen Silylamidoliganden $[\text{R}_3\text{Si-NR}']^-$ bzw. Alkylamidoliganden $[\text{R}_3\text{C-NR}']^-$.

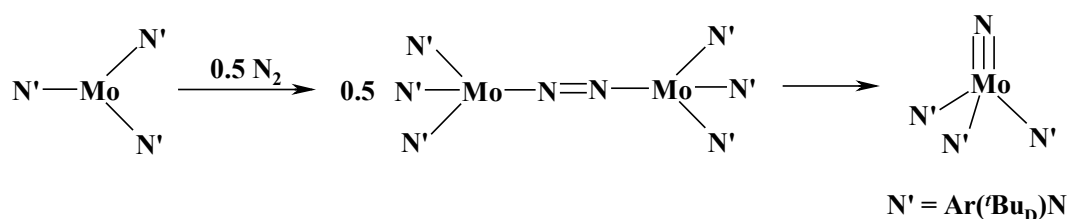
Metallkomplexe mit Perfluoranilid-Liganden

Die Chemie der Metallamide erfuh in den frühen sechziger Jahren einen ersten Schub, als die Koordinationschemie der sterisch anspruchsvollen Liganden $[\text{NR}_2]^-$ ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{SiMe}_3$ etc.) mit Elementen des p -, d - und f -Blocks systematisch untersucht wurde^[3]. Die damaligen Untersuchungen beschäftigten sich vorwiegend mit der Reaktivität der Amidometall-Bindung im Vergleich zu Metall-Kohlenstoff-Bindung und sind mit Namen wie *D.C. Bradley*, *M.F. Lappert* und *U. Wannagat* in Verbindung zu bringen. Von Mitte der siebziger Jahre bis Ende der achtziger Jahre stagnierte das Interesse an Amidometallkomplexen. Die Renaissance der Amidometallchemie ist von Ende der achtziger bis Mitte der neunziger Jahre hauptsächlich durch die Suche nach Amidometallkomplexen als Katalysatoren jenseits der etablierten Metallocene gekennzeichnet^[4, 16]. In dieser Zeit wurde gezeigt, dass Metallamide nicht nur eine faszinierende Chemie haben, sondern auch ein ausgesprochen großes Anwendungspotenzial besitzen. Hier sind unter anderen die Arbeiten von *R.R. Schrock*^[17-21], *D.H. McConville*^[22] und *R. Anwender*^[23] zu nennen. Einige Highlights der Amidometallchemie der ersten Tage wie auch aus der Gegenwart sind im folgenden aufgeführt.

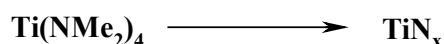
1. Stabilisierung niederer Koordinationszahl am Metallzentrum^[24]:



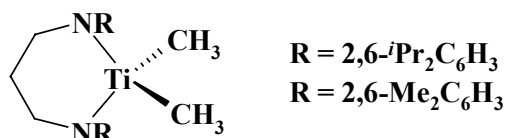
2. Stabilisierung ungewöhnlicher Elektronenzustände und Bindungssituationen, z.B. in der reduktiven N_2 -Spaltung^[25]:

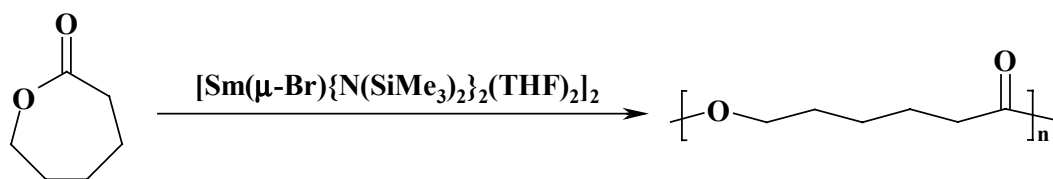
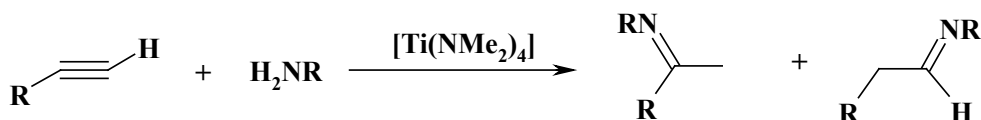


3. Flüchtige Metallverbindungen für Abscheidung von Metallnitriden aus der Gasphase nach MOCVD-Verfahren^[26]:



4. Spectator-Liganden in Katalysatoren für die Olefin-Polymerisation (Alternative zum Cp-Liganden)^[22]:



5. Liganden in Katalysatoren für die ROP cyclischer Ester ^[27]:6. Reaktivliganden in der Katalyse, z.B. in der katalytischen Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen ^[28]:

In Hinsicht auf das vorne beschriebene Konzept sind in der vorliegenden Arbeit speziell Amidokomplexe mit elektronenziehenden Substituenten von besonderem Interesse. Als einer der Substituenten wurde hier die C₆F₅-Gruppe gewählt, wobei der andere Rest variabel war. Das Metallzentrum in solchen Verbindungen kann durch dative Koordinationskontakte mit *ortho*-Fluoratomen des Perfluorphenylrings zusätzlich stabilisiert werden ^[29] (Abb. 4). Da aber solche Donor-Akzeptor Wechselwirkungen sehr schwach sind, sollten sie bei der Anwendung z.B. in Polymerisationsprozessen leicht aufgebrochen werden, so dass die Lewis-Acidität des Metallzentrums und seine katalytischen Eigenschaften zur Geltung kommen sollten.

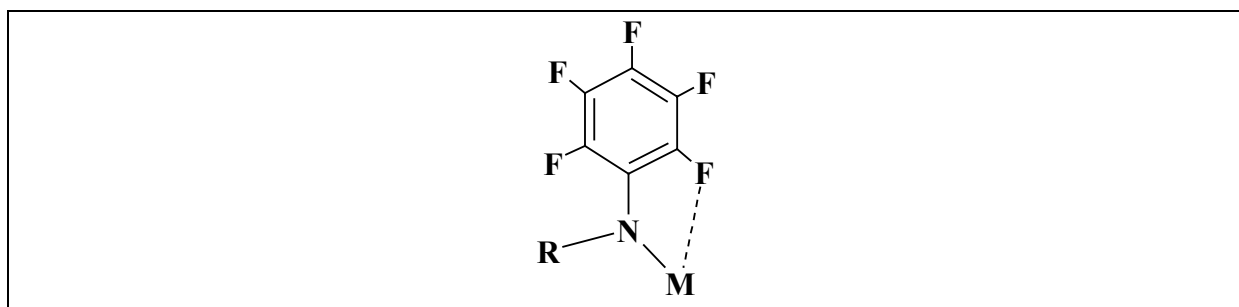


Abb. 4: Stabilisierung des Metallzentrums in einem Pentafluoranilidkomplex

Der Einfluss dieser sekundären M-F Wechselwirkung auf die Reaktivität der Metallkomplexe wurde bis heute nicht genau erforscht.

Zielsetzung

Aus der Aufgabestellung dieser Arbeit leiten sich fünf Kapitel A-E ab:

1. Ausarbeitung eines reproduzierbaren Syntheseweges zur Herstellung von Halbsandwich-Titankomplexen mit einem anionischen Phosphorylidliganden $[\text{Ph}_3\text{P-CH}]^-$, sowie ihre Struktur- und Reaktivitätsuntersuchung (**Kapitel A**).
2. Ausarbeitung neuer Zugangswege zu Phosphoraniminatokomplexen über die Umsetzung von Metallamiden mit NH-funktionellen Iminophosphoranen. Hierbei waren insbesondere katalytisch aktive Komplexe des Titans und Zirkoniums (**Kapitel B**), sowie Komplexe der Seltenerdmetalle Yttrium und Samarium (**Kapitel C**) als Zielverbindungen angepeilt.
3. Die bislang nicht eingehend untersuchte Chemie dreier Pentafluoranilido-Liganden - Decafluordiphenylamid (DFDPA), 2-Pentafluoramidopyridin (PFAP) und N,N'-Decafluordiphenyl-1,2-diamidobenzol (DFDAB) sollte systematisch erarbeitet werden. In **Kapitel D** liegt der Schwerpunkt auf der Strukturchemie der Komplexe dieser Liganden mit Elementen des *p*-, *d*- und *f*-Blocks.
4. Eine erste sondierende Reaktivitätsuntersuchung der neu synthetisierten Verbindungen in katalytischen Prozessen schließt sich an. Als Modellreaktionen wurden hier die Ethen-Homo- und die Ethen-Propen-Copolymerisation, sowie die ringöffnende Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton gewählt (**Kapitel E**).

A. Titankomplexe mit Phosphoryliden

1. Kenntnisstand und Zielsetzung

Seit der Entdeckung des synthetischen Potentials von Phosphoryliden als Wittig-Reagenzien^[30] gab es viele Arbeiten, die sich mit der Chemie dieser Spezies befassen haben. Die Anwendung von P-Yliden als C-Donorliganden in der metallorganischen Chemie der Übergangsmetalle entwickelte sich ab Mitte der 60-er Jahre^[31]. Wichtige Beiträge zu Ylidkomplexen der d-elektronarmen Übergangsmetalle wurden von *H. Schmidbaur* geleistet^[32]. Bei der Untersuchung der Koordinationschemie des Trimethylmethylenphosphorans mit Metallen der vierten Nebengruppe hat er die Existenz von drei σ -Bindungsmodi 1-3 festgestellt. Darüber hinaus sind bis heute weitere σ, π -Koordinationsformen metallierter P-Ylide 4-6 beschrieben worden^[33].

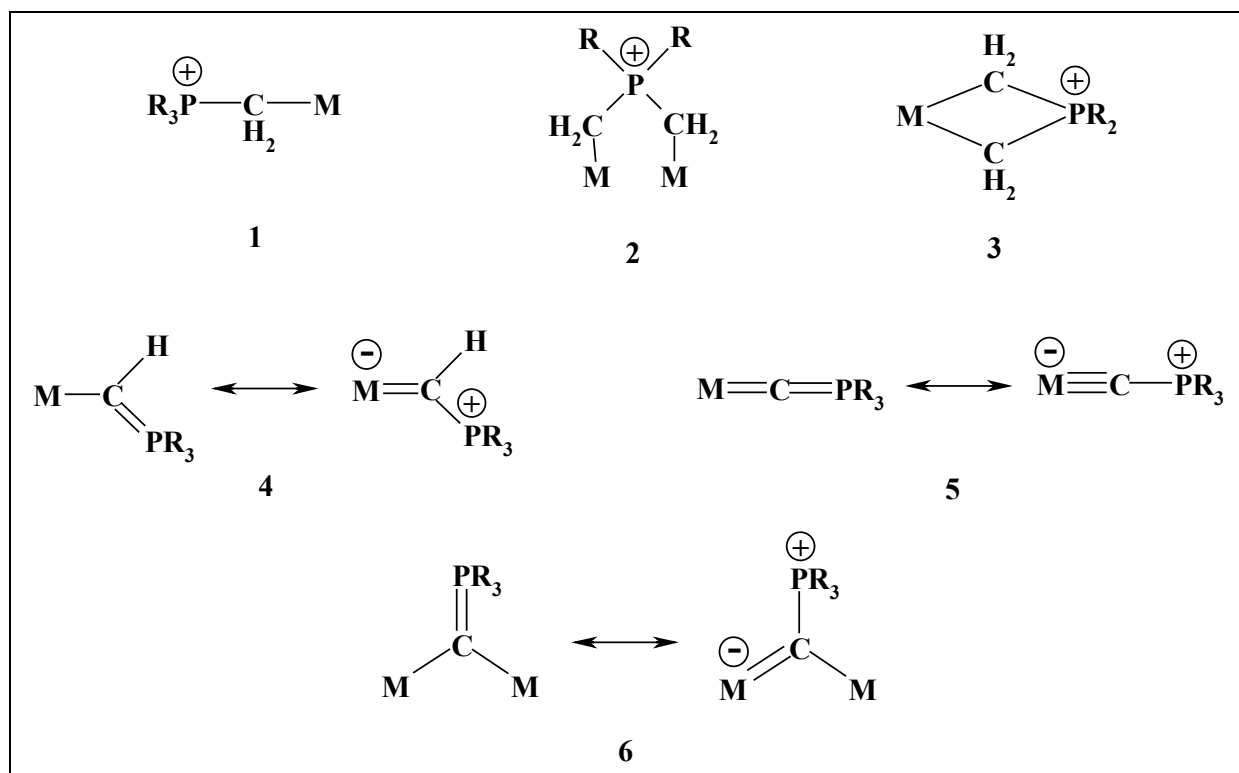
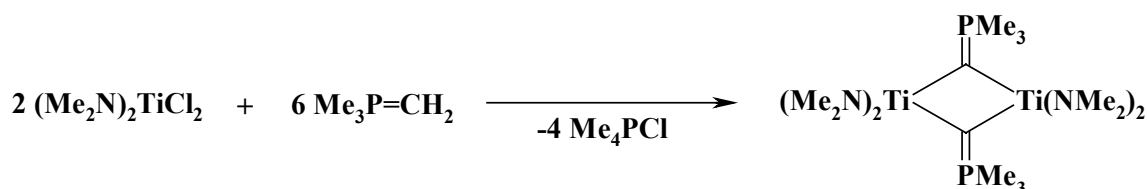


Abb. 5: Bindungsmodi von P-Yliden (1) und metallierten P-Yliden (2-6)

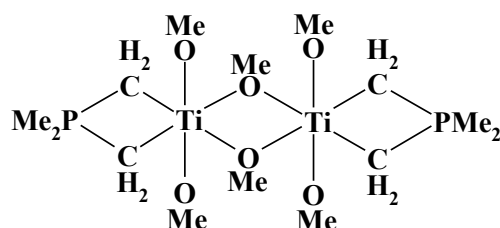
Es wurde auch gezeigt, dass metallierte Phosphorylide, die zumindest eine Methylgruppe am Phosphor tragen, sehr oft dank der beweglichen Wasserstoffatome als Chelatliganden auftreten (Modus 3) ^[34].

1977 berichtete *H. Schmidbaur* über die erste Umylidierungsreaktion an einem d^0 -Ti⁴⁺ Zentralatom – eine Reaktion, bei der ein Äquivalent des Ylids als Ligand fungiert und das zweite als Base wirkt, um die Abspaltung von HCl zu ermöglichen ^[35]:

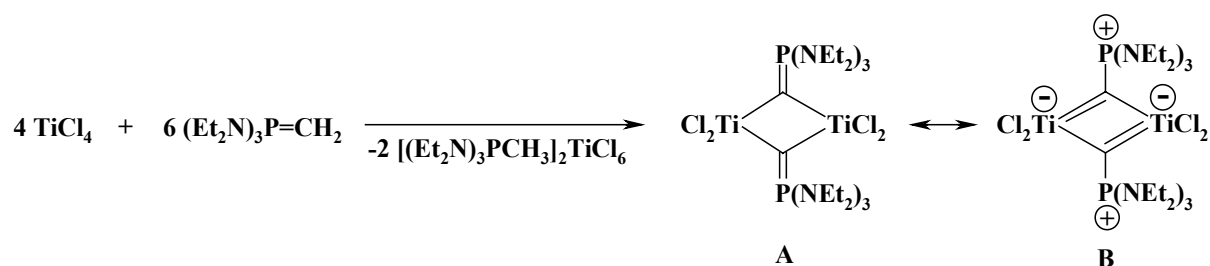


Im Falle von TiCl₄ reichte die Basenstärke des Ylides nicht aus und es bildeten sich schließlich die Additionsprodukte [TiCl₄(CH₂-PMe₃)_n] (n = 1, 2). Die Umsetzungen von R₃P=CH₂ (R = Me, Ph) mit [M(NMe₂)₄] (M=Ti, Zr) führten überraschenderweise zu keinen Reaktionen ^[35].

In einer nachfolgenden Veröffentlichung haben die Autoren über den ersten strukturell charakterisierten Titandoppelylid folgender Zusammensetzung berichtet ^[36]:



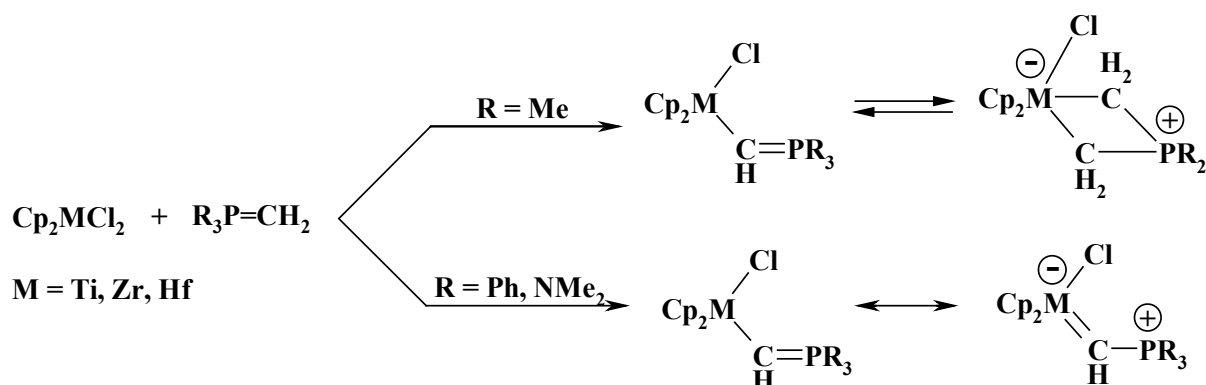
Etwas später hat die gleiche Arbeitsgruppe eine Serie von Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Reaktivität von aminosubstituierten Yliden befasste ^[37]. Bei der Umsetzung von TiCl₄ mit (Et₂N)₃P=CH₂ wurde eine doppelte Umylidierung beobachtet und dabei die erste strukturell charakterisierte Titanylidverbindung synthetisiert:



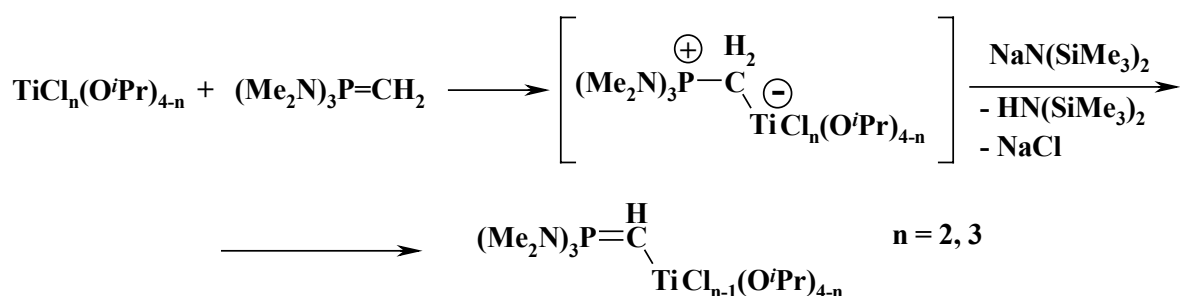
Die Bindung zwischen den Metall- und Kohlenstoffatomen, deren auffallend kurze Bindungslänge durch die Delokalisierung der Elektronendichte des Kohlenstoffatoms in die freien d-Orbitale des Titans erklärt wurde, könnte hier schon mehr als Doppelbindung

bezeichnet werden. Dafür war die P-C Bindung länger als erwartet, so dass die Resonanzform **B** ein höheres Gewicht bekommt.

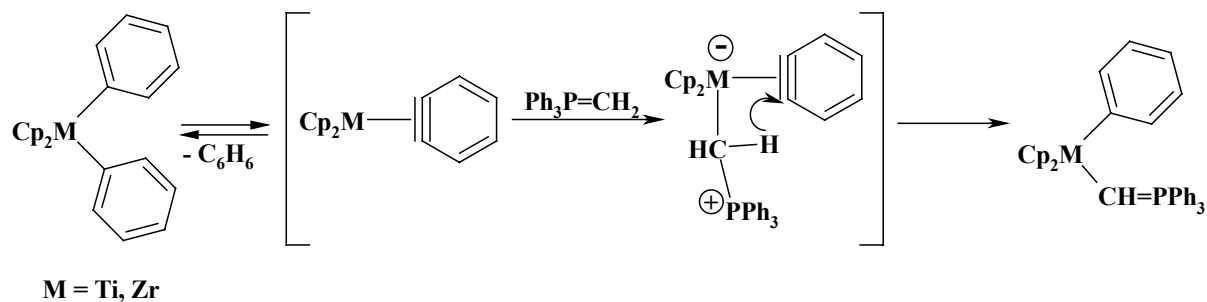
Außerdem haben sie in ihren Untersuchungen gezeigt, dass die metallierten Ylide, die am Phosphor andere Substituenten als Methylreste tragen, nicht mehr als chelatarige „Doppelylide“, sondern ausschließlich in der monodentaten metallierten „Ylidform“ vorliegen^[37, 38].



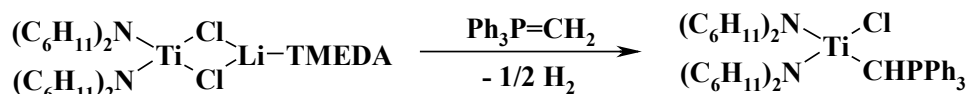
Die Arbeiten zur Reaktivitätsuntersuchung von aminosubstituierten Phosphoryliden wurden von der Arbeitsgruppe um *M.G. Finn* weitergeführt^[39]. Es wurde festgestellt, dass Umsetzungen von gemischten Titanamidochloriden mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit und ohne Basen zu verschiedenen Reaktionsprodukten führen. Durch Variation von Basen und Substituenten am Titan gelang es der Gruppe etwas später, monomere Ylidkomplexe zu isolieren^[40].



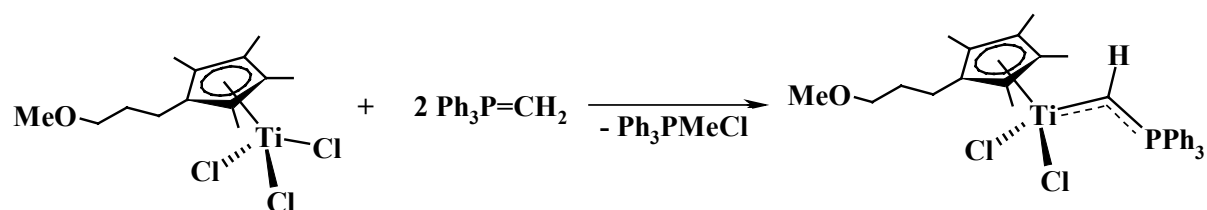
Mitte der 80er Jahre berichteten *G. Erker* et al. über Reaktionen von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit Metallocenkomplexen der Gruppe IV^[41, 42]. Ihre Untersuchungen haben ergeben, dass Metallocene mit σ -Bindung M-C, z.B. $[\text{Cp}_2\text{MPh}_2]$ (M = Ti, Zr), bei Raumtemperatur unreaktiv gegenüber P-Yliden sind. Erst bei höheren Temperaturen findet eine Reaktion über den Arin-Mechanismus statt.



1996 berichteten *G. Erker* und *S. Gambarotta* von einem neuen Weg zur Herstellung der Titanylidkomplexe^[43]. Hier wurde nochmals gezeigt, dass Amidosubstituenten inaktiv gegenüber Yliden sein können.

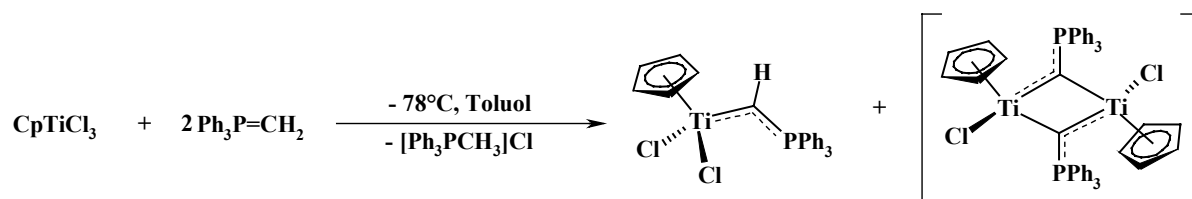


Die erste Arbeit über die Synthese von Halbsandwich-Ylidkomplexen erschien 1991^[44]. *J.H. Teuben* et al. gelang die Isolierung eines Umylidierungsproduktes, das allerdings nicht strukturell beschrieben wurde:



Die katalytische Aktivität von Komplexen des Typs $[(\text{C}_5\text{R}_5)_n\text{MX}_m\text{Y}_p(\text{CR}'=\text{PR}'')]_3$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $R = \text{H, Alkyl}$; $X = \text{Hal}$, $Y = \text{Lewis-Base}$, $n = 0-2$, $m = 0-3$, $p = 0-3$, $R' = \text{H, Alkyl}$, $R'' = \text{Alkyl, Aryl, Alkoxy usw.}$) in der Olefinpolymerisation wurde erst im Jahr 1995 in einem Patent von einer japanischen Gruppe beschrieben^[45].

Die erste strukturell charakterisierte Halbsandwichtitanverbindung wurde in der eigenen Arbeitsgruppe einmalig isoliert, wobei es nicht gelang, einen reproduzierbaren Syntheseweg zu erarbeiten^[46]. Bei der Umsetzung von CpTiCl_3 mit zwei Äquivalenten des Triphenylmethylenphosphorans wurde die Bildung eines Gemisches von mono- und dinuclearen Titankomplexen vermutet:



Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher versucht werden, einen reproduzierbaren Syntheseweg zur Herstellung von $[\text{CpTi}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ zu erarbeiten. Außerdem sollte sein Cp^* -Analogon

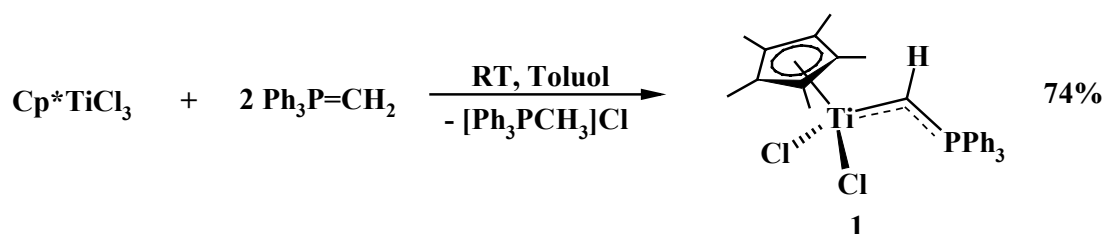
synthetisiert werden. Die beiden Komplexe sollten als Katalysatoren in der Ethenpolymerisation getestet werden. Als weiteres Ziel war die Reaktivitätsuntersuchung von Phosphoryliden gegenüber verschiedenen Titankomplexen wie $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$, $[\text{ClTi}(\text{NMe}_2)_3]$, $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ oder $[\text{CpTiMe}_3]$ gesetzt.

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1 Halbsandwich-Titanylidkomplexe

Da eines unserer Ziele die Kristallstrukturanalyse war, wurde in der Arbeit das Triphenylmethylenphosphoran aufgrund seiner Neigung zur Kristallisation als Ylidkomponente verwendet.

In Anlehnung an die von *J.H. Teuben* gewählten Reaktionsbedingungen^[44] wurde ein Äquivalent $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ mit zwei Äquivalenten $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in Toluol umgesetzt. Hierbei tritt unter Ausfällung von $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_3]\text{Cl}$ ein Farbumschlag von dunkelgelb nach dunkelbraun auf. Bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion selektiv. Allerdings ist das Produkt thermisch instabil und zersetzt sich in Lösung bei 80°C innerhalb von 30 min.



Die NMR-Daten bestätigen die vermutete Struktur des Produktes. Die charakteristischen ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten der synthetisierten Komplexe **1** und **2**, sowie die NMR-Daten schon bekannter metallierter Ylide sind in Tabelle 1 aufgeführt.

	$\delta_{\text{H}} (\text{CH}_{\text{ylid}})$	$\delta_{\text{C}} (\text{C}_{\text{ylidH}})$	δ_{P}	$^2J_{\text{H-P}}$	$^1J_{\text{C-P}}$
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ 1	9.11	193.8	17.7	7.7	12.2
$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ 2	10.93	191.2	8.5	6.3	39.9
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Ph}]$ ^[41]	8.78	165.2	-	5.0	20.0
$[(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{OMe})\text{Ti}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ ^[44]	9.25	194.9	-	7.7	11.5
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ^[47]	0.77	-4.2	19.8	7.5	99.0

Tabelle 1: Ausgewählte NMR-Daten von Cyclopentadienyltitan-Ylidkomplexen

Die NMR-Daten zeigen deutlich, dass eine Konkurrenz zwischen π -Donor-Liganden um leere d-Orbitale des Metallzentrums existiert, und dass die Donorstärke des Cp-Liganden einen Einfluss auf die Entschirmung der CH-Einheit hat.

Einkristalle von **1** wurden in Form roter Plättchen bei -30°C aus Toluol-Pentan erhalten. **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **1** im Kristall ist in Abb. 6 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

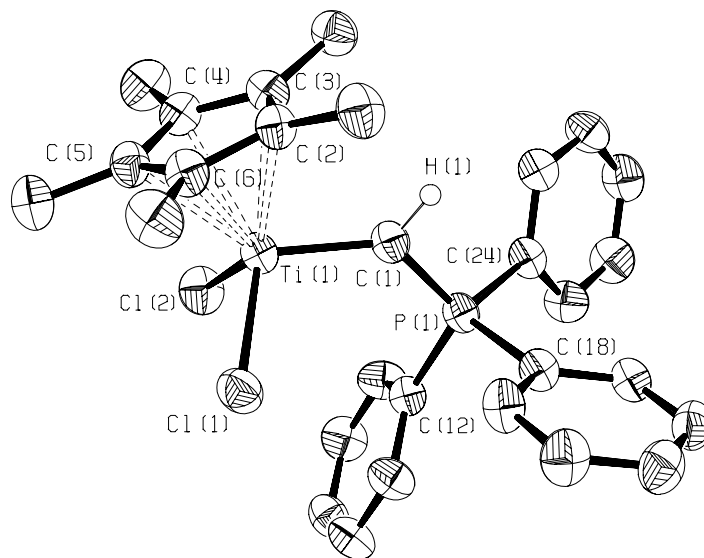


Abb. 6: Molekülstruktur von **1** im Kristall

Titan ist pseudotetraedrisch umgeben von dem Zentroid des C_5Me_5 -Ringes, von zwei Chloroliganden und von einem $[\text{CH-PPh}_3]$ -Anion. Die Position H(1) wurde gefunden und mit verfeinert. Die Bindung $\text{Ti-C}_{\text{ylid}}$ ist wie erwartet gegenüber einer Ti-C -Einfachbindung (z.B. 212.7(13) pm in $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_3\text{TiCH}_3]$ ^[48] oder 218.1(2) bzw. 217.0(2) pm in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2]$ ^[49]) um 15-20 pm verkürzt.. Die Bindungslänge $\text{Ti}(1)\text{-C}(1)$ beträgt 196.9(3) pm, was mit schon bekannten Daten für $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH=PPh}_3)\text{Ph}]$ (203.3(6) pm^[41]) und für $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH=PPh}_3)\text{Cl}_2]$ **2** (192.4(5) pm^[46]) gut übereinstimmt. Diese Verkürzung weist auf die Wechselwirkung zwischen p-Orbitalen des ylidischen Kohlenstoffatoms und leeren d-Orbitalen des Titans hin. So kann die Bindung $\text{Ti-C}_{\text{ylid}}$ als eine σ -Bindung mit hohem π -Bindungsanteil betrachtet werden. Als Folge dieser π -Wechselwirkung ist eine geringfügige Verlängerung der Abstände $\text{Ti}(1)\text{-Cl}(1)$ 229.8(10) pm und $\text{Ti}(1)\text{-Cl}(2)$ 231.5(9) pm (vgl. mit dem Durchschnittswert Ti-Cl 223.9(1) pm in $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$, siehe unten) zu erkennen. Die Bindung $\text{P}(1)\text{-C}(1)$ bleibt mit 171.2(3) pm praktisch unverändert gegenüber dem freien Ylid (169.7(3) pm in $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$ ^[50]). Der Winkel $\text{Ti-C}(1)\text{-P}(1)$ beträgt $130.43(2)^\circ$, was auf eine sp^2 -Hybridisierung des ylidischen Kohlenstoffatoms hinweist.

Ti(1)-C(1)	196.9(3)	P(1)-C(1)-Ti(1)	130.4(2)
Ti(1)-Cl(1)	231.5(10)	P(1)-C(1)-H(1)	105(2)
Ti(1)-Cl(2)	229.8(9)	Ti(1)-C(1)-H(1)	124(2)
Ti(1)-C(2)	238.6(3)	C(1)-Ti(1)-Cl(1)	104.67(10)
Ti(1)-C(3)	237.4(3)	C(1)-Ti(1)-Cl(2)	107.44(9)
Ti(1)-C(4)	237.0(3)	C(1)-Ti(1)-C(2)	85.65(12)
Ti(1)-C(5)	236.3(3)	C(1)-Ti(1)-C(3)	83.09(13)
Ti(1)-C(6)	238.4(3)	C(1)-Ti(1)-C(4)	113.60(13)
Ti(1)-Cp(Zentroid)	204.6(3)	C(1)-Ti(1)-C(5)	140.14(13)
P(1)-C(1)	171.2(3)	C(1)-Ti(1)-C(6)	118.13(12)
P(1)-C(12)	179.9(3)	C(1)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	109.52(10)
P(1)-C(18)	182.9(3)	Cl(1)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	116.30(12)
P(1)-C(24)	182.4(3)	Cl(2)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	116.39(13)
C(1)-H(1)	99(4)	Σ° um C(1)	359.8

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel ($^\circ$) von **1**

Neben Einkristallen von **1** wurden auch Einkristalle des Eduktes $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ aus Toluol-Pentan erhalten. Da dessen Struktur noch nicht bestimmt wurde, ist zu Vergleichszwecken das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse in Abbildung 7 und in Tabelle 3 dargestellt.

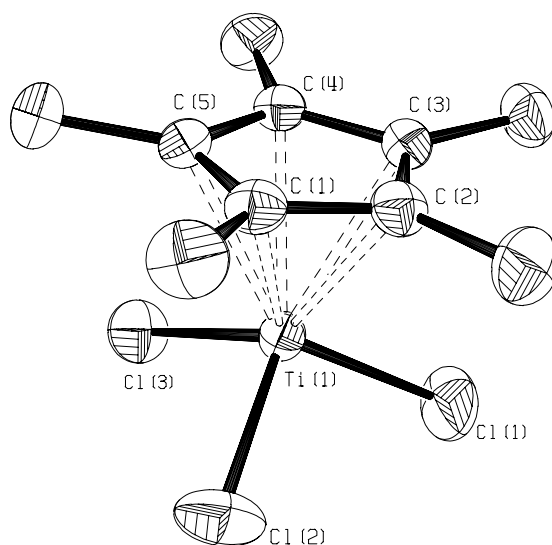


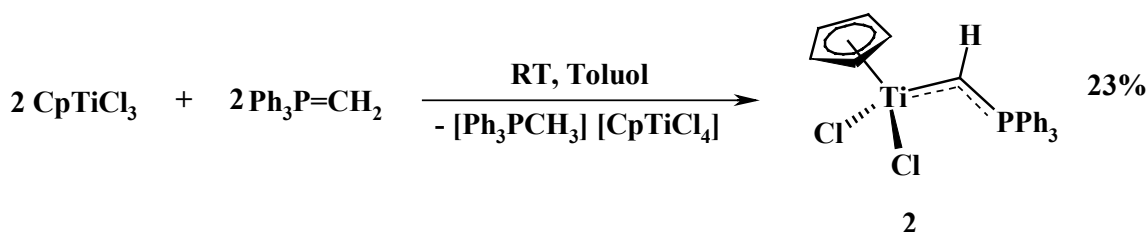
Abb. 7: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ in Kristall

Ti(1)-Cl(1)	223.6(1)	Ti(1)-Cp(Zentroid)	202.3(3)
Ti(1)-Cl(2)	223.8(1)		
Ti(1)-Cl(3)	224.3(1)	Cl(1)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	115.80(5)
Ti(1)-C(2)	234.4(3)	Cl(2)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	115.16(5)
Ti(1)-C(5)	235.5(3)	Cl(3)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	114.76(5)
Ti(1)-C(4)	235.6(3)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	103.71(4)
Ti(1)-C(1)	236.0(3)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(3)	103.13(4)
Ti(1)-C(3)	236.4(3)	Cl(2)-Ti(1)-Cl(3)	102.57(4)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel ($^\circ$) von $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$

Bemerkenswert ist, dass $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ als molekulares Monomer existiert, das keine intermolekulare Ti-Cl-Ti Kontakte enthält. Der analoge Komplex $[\text{CpTiCl}_3]$ stellt eine ähnliche Molekülstruktur mit Bindungslängen Ti-Cp(Zentroid) 201.0 und Ti-Cl \varnothing 222.3 pm dar^[51].

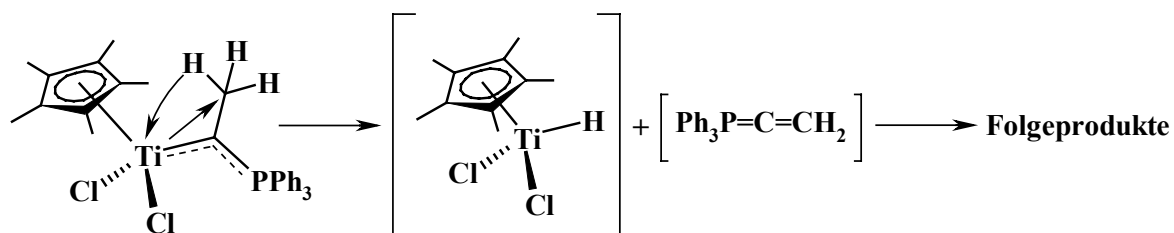
Da der für $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ erfolgreiche Syntheseweg bei $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ nicht zum Erfolg führte, wurden $[\text{CpTiCl}_3]$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in anderen molaren Verhältnissen eingesetzt. Einzig die Umsetzung 1:1 liefert die gewünschte Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ **2** in mäßigen Ausbeuten. Aufgrund dessen vermuten wir, dass als Beiprodukt in dieser Reaktion die salzartige Verbindung $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{CpTiCl}_4]$ entsteht. Die Bildung solcher metallhaltigen ionischen Spezies in Umylidierungsprozessen wurde bereits von *H. Schmidbaur* beschrieben^[37].



Die Zugabe von einem Äquivalent $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ als Base zur Reaktionsmischung von einem Äquivalent $[\text{CpTiCl}_3]$ und einem Äquivalent Ylid führt auch zu **2**, wobei hier die Aufarbeitung und Isolierung des Produktes wegen der noch geringeren Ausbeute etwas aufwendiger ist.

Ylidkomplexe **1** und **2** wurden als Katalysatoren in der MAO-induzierten Ethenpolymerisation eingesetzt, wobei **2** eine deutlich bessere Aktivität (56.7 kg PE/mol h bar) als sein Cp^* -Analogon **1** (15.3 kg PE/mol h bar) zeigt (siehe **Kapitel E** und **Experimentalteil**).

Untersuchungen der Reaktivität anderer Ylide des Typs $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$ haben folgende Fakten ergeben. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$ reagiert mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ sogar beim 36-stündigen Rühren bei 100°C in Toluol nicht. Im Gegensatz dazu reagiert $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$ mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ auf die gleiche Weise wie $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$. Dabei entsteht laut ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle ein Produkt ($\delta_{\text{P}} \sim 16$), das sich aber beim Entfernen des Lösungsmittels zersetzt und ein Gemisch von nicht identifizierbaren teilweise paramagnetischen Produkten liefert. Vermutlich findet dabei eine β -H-Eliminierung statt:



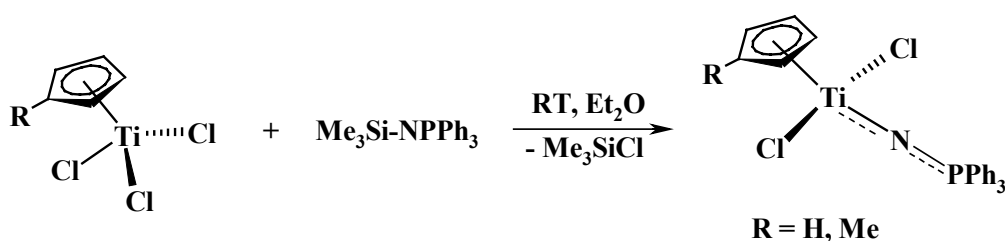
2.2 Reaktivitätsuntersuchung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ gegenüber anderen Titanverbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch versucht, $[\text{CpTiMe}_3]$ mit einem, zwei oder drei Äquivalenten Triphenylmethylenphosphoran umzusetzen. In allen Fällen wurde bei Raumtemperatur mittels ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle keine Reaktion beobachtet, wobei schon bei diesen Temperaturen $[\text{CpTiMe}_3]$ nur für wenige Stunden stabil ist. Solch geringe Reaktivität der Ti-C- σ -Bindung gegenüber dem Ylid stimmt mit bereits bekannten Untersuchungsergebnissen von G. Erker an Metallocenen überein^[42]. Versuche, $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$, $[\text{ClTi}(\text{NMe}_2)_3]$ und auch $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ zur Reaktion zu bringen, waren ebenso erfolglos. In allen Fällen zeigte die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle keinerlei Reaktivität sogar nach 12-stündigem Rühren bei 100°C in Toluol. Daraus lässt sich schließen, dass Triphenylmethylenphosphoran noch weniger aktiv gegenüber Titanamiden ist als sein Dimethylamidoderivat^[40].

B. Phosphoraniminatokomplexe des Titans und Zirkoniums

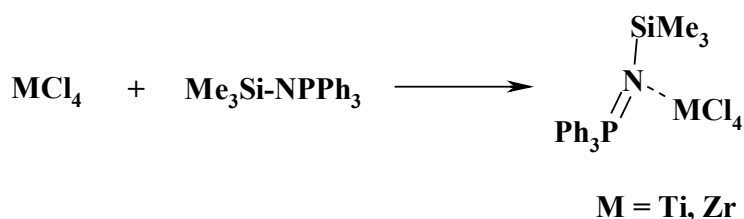
1. Kenntnisstand und Zielsetzung

1978 wurde zum ersten Mal von einem Phosphoraniminatokomplex des Titans von *J.H. Teuben* berichtet ^[52]. $\text{Me}_3\text{Si-NPPh}_3$ reagiert mit CpTiCl_3 unter Desilylierung:



Die Kristallstrukturdaten des Produkts, die etwas später erschienen waren ^[53], haben gezeigt, dass die Ti-N Bindung auffällig kurz (178.0(1) pm) ist, was auf ihren Mehrfachbindungscharakter hinweist. Unerwartet war auch die Tatsache, dass das NPR_3 -Fragment praktisch linear (Winkel Ti-N-P 174.7(9)°) ist.

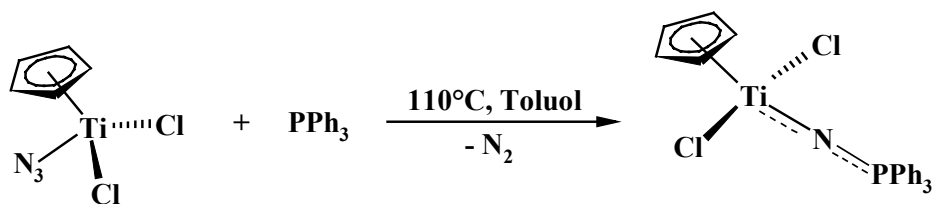
Außerdem berichteten die Autoren ^[52] von der Reaktion zwischen TiCl_4 und $\text{Me}_3\text{Si-NPPh}_3$, in der sich im Unterschied zur ersten Reaktion das Koordinationsaddukt bildet:



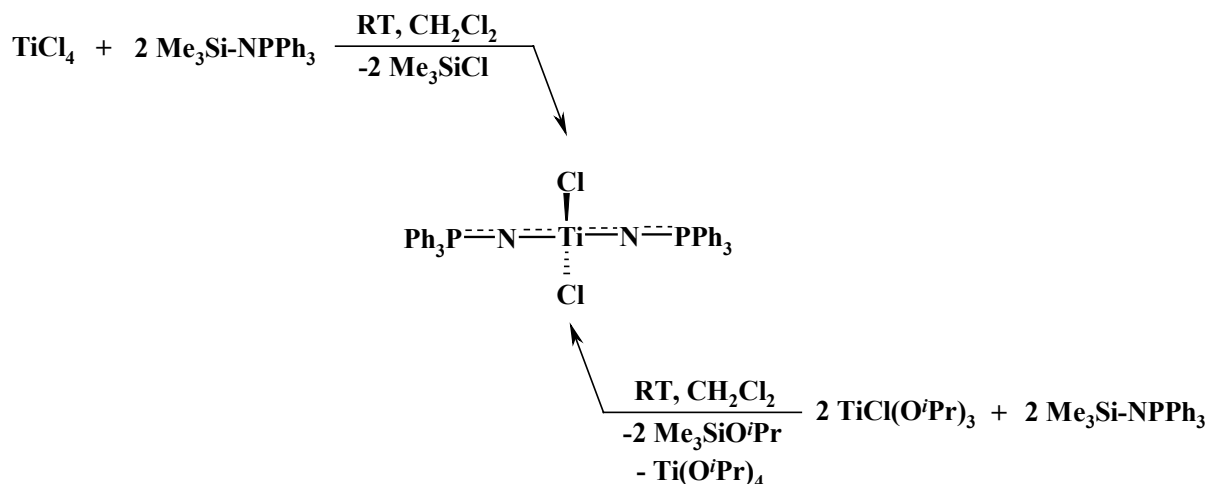
Das Produkt im Falle des Zirkoniums wurde strukturell charakterisiert ^[54]. Überraschenderweise ist die Si-N Bindung hier sehr lang (179.4(2) pm, vgl. mit 168.6(2) pm im nicht koordinierten Molekül ^[89]), obwohl Desilylierung sogar bei 220°C nicht stattfindet. Die Zr-N Bindung mit 216.8(2) pm entspricht eher einer kurzen Donor-Akzeptor Bindung (vgl. mit \emptyset Zr-N 208.4 in $[\text{Zr}\{1,2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)(\mu^2\text{-NMe}_2)_2]$ ^[61]). Alle drei Winkel um das N-Atom sind etwa gleich und betragen ca. 120°.

Die Bildung des analogen Addukts $[\{\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N-PPh}_2=\text{N-SiMe}_3\}\text{TiCl}_4]$ wurde auch von *H.W. Roesky* beobachtet, wobei $[\text{CpTiCl}_3]$ auch hier mit dem Liganden unter Abspaltung von Me_3SiCl reagierte ^[55].

Einen anderen Zugang zu $[\text{CpTi}(\text{NPPh}_3)\text{Cl}_2]$ fand *J.R. Dilworth* durch oxidative Addition des Triphenylphosphins an $[\text{CpTiCl}_2(\text{N}_3)]$ ^[56]:

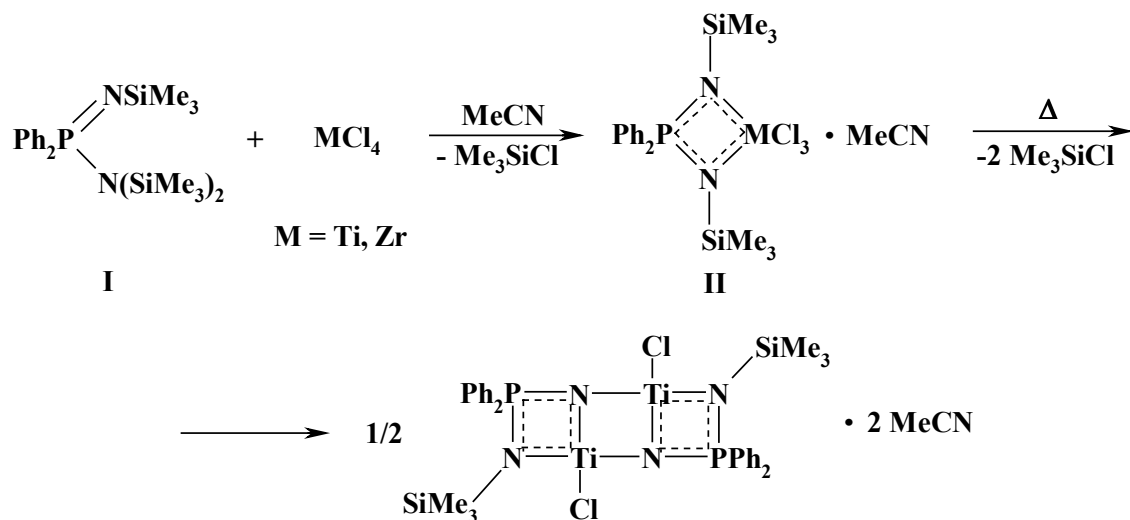


Außerdem wurde in [56] über zwei verschiedene Synthesewege zu $[(\text{Ph}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2]$ berichtet:



Der zweite Weg sollte wahrscheinlich hier als Beweis dafür dienen, dass das gewünschte Produkt und nicht das Koordinationsaddukt entstand (siehe oben).

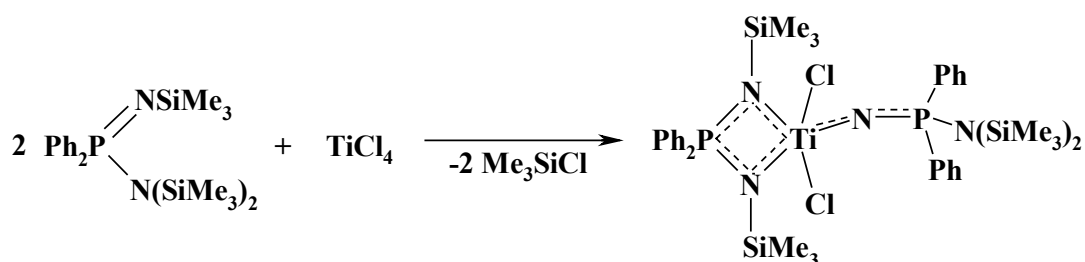
1989 hat die Arbeitsgruppe um *H.W. Roesky* das Iminophosphoran **I** entwickelt, das bei der Reaktion mit MX_4 ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$; $\text{X} = \text{Hal}$) zwei äquivalente NSiMe_3 -Gruppen liefert und dadurch als Chelatligand fungiert ^[57, 58]. Im Falle des Titans dimerisiert das Produkt bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von zwei zusätzlichen Me_3SiCl -Molekülen.



Die Abstände zwischen Metall und Stickstoff im Produkt **II** (\varnothing 203.0 pm für Titan, \varnothing 217.5 pm für Zirkonium) entsprechen eher Einfachbindungen M-N: der theoretisch berechnete Wert

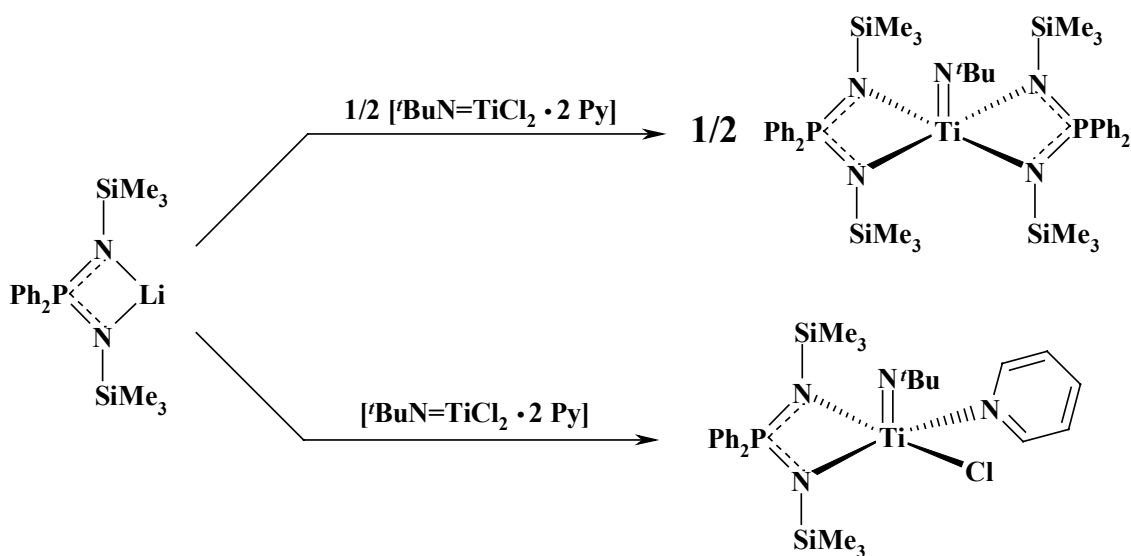
für Ti-N beträgt 203 pm^[59]. Als Vergleichswerte können ebenso \varnothing Ti-N 193.8 pm in $[\text{Ti}(\text{NPh}_2)_4]$ ^[60] und \varnothing Zr-N 208.4 in $[\text{Zr}\{1,2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)(\mu^2\text{-NMe}_2)]_2$ ^[61] dienen. Die Länge der Bindung zwischen Titan- und Stickstoffatom, das keine SiMe_3 -Gruppe trägt, ist im Dimer etwas kürzer (189.0(3) pm). Interessanterweise gibt es keine Angaben über die Dimerisierung des analogen Komplexes $[\{\text{Cl}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\}\text{TiCl}_3]$, der auf dem gleichen Syntheseweg hergestellt wurde^[62].

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten **I** mit TiCl_4 bildet sich ein Komplex, in dem der zweite Ligand, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht als Chelatligand fungiert.



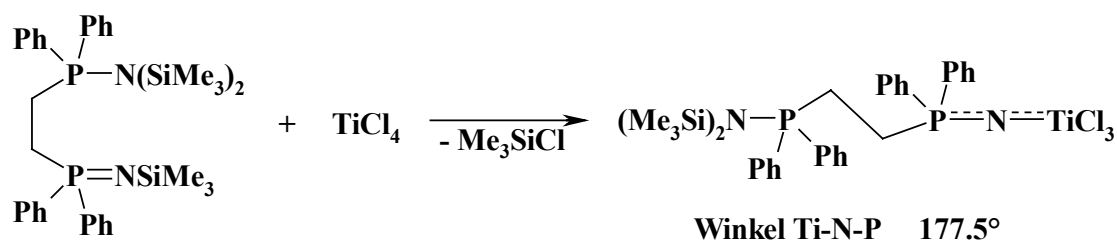
Die Bindung zwischen Titanatom und Stickstoffatom des nicht chelatisierten Restes (179.2(9) pm) ist hier deutlich kürzer als die Abstände zum Chelatliganden (\varnothing Ti-N 210.8 pm) und korreliert gut mit Werten für andere Phosphoraniminatokomplexe des Typs M-NPR₃ (siehe unten).

Solch einen bis-Chelatkomplex zu synthetisieren gelang etwas später^[63].

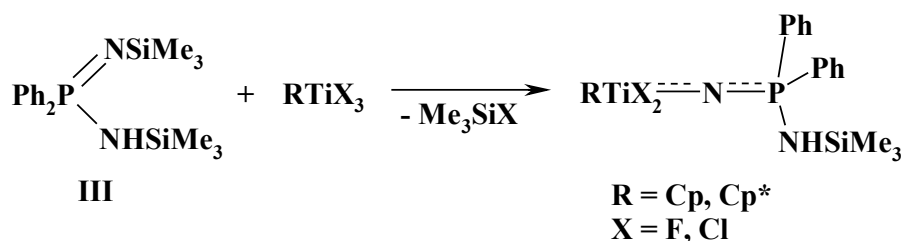


Erwartungsgemäß sind die Ti-N Bindungen in dem bis-substituierten Komplex etwas länger (\varnothing 217.6 pm) als in der Verbindung **II** mit einem Chelatliganden (siehe oben).

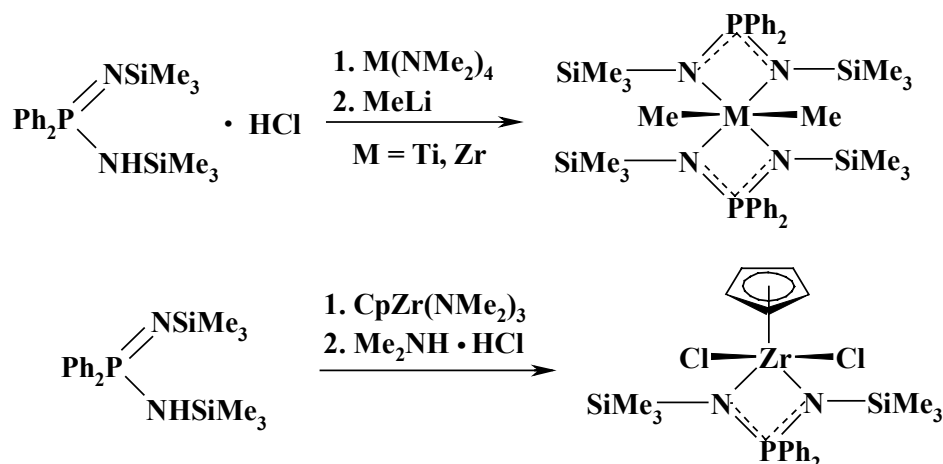
Bei Versuchen, andere chelatisierende Ligande einzusetzen, wurde überraschend ein nicht offenkettiges Produkt erhalten, dessen Ti-N-P Einheit eine große Linearität aufweist^[64].



Umsetzungen von **I** mit sterisch anspruchsvolleren [RTiX₃] (R = Cp, Cp*; X = F, Cl) führten zu keinen Reaktionen. Sein am Stickstoff protoniertes Analogon **III** lässt sich jedoch mit guten Ausbeuten umsetzen [64].

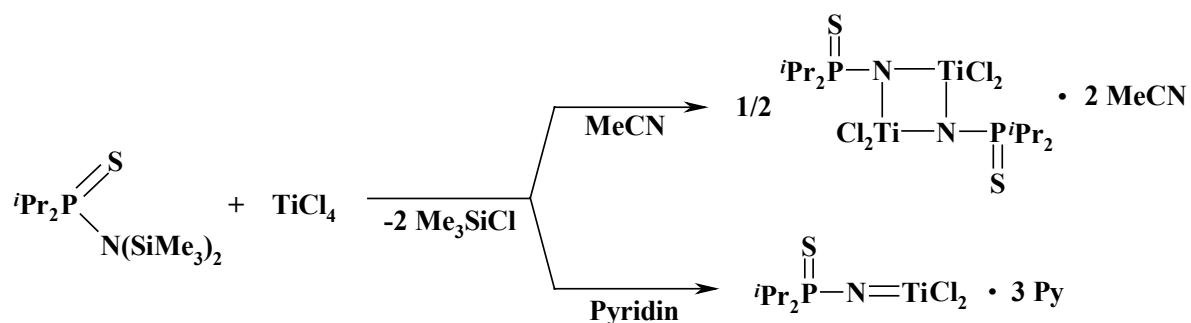


Direkte Metallierung von **III** mit [M(NMe₂)₄] (M = Ti, Zr) bzw. [CpZr(NMe₂)₃] führt zu katalytisch aktiven Chelat-Spezies [65].



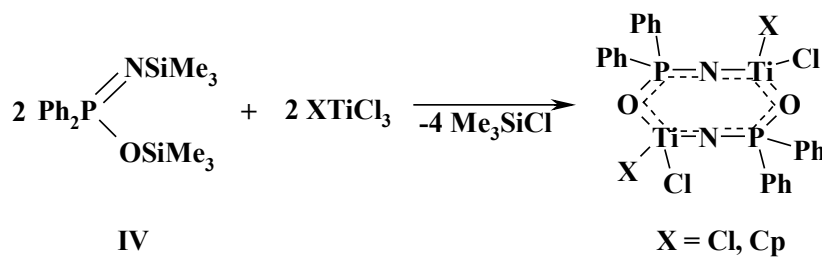
Die Abstände Zr-N in beiden Komplexen (Ø 222.1 pm bzw. Ø 220.1 pm, vgl. mit Ø Zr-N 208.4 in [Zr{1,2-(Me₃Si)₂C₆H₄}](NMe₂)(μ₂-NMe₂)₂ [61] und mit Ø 232.6 pm in [ZrCl₄(CH₃CN)₂] [87]) entsprechen eher kurzen koordinativen Kontakten. Werden die Zirkoniumkomplexe mit MAO aktiviert, zeigen sie sehr gute katalytische Aktivität von 2-8 Tonnen PE/mol Zr·h in der Ethenpolymerisation [65].

Die Arbeitsgruppe um *H.W. Roesky* untersuchte auch die Reaktivität von Iminophosphoranen mit anderen als Phenyl-Substituenten am Phosphor [66-68], wobei in manchen Fällen die Produkte abhängig vom verwendeten Lösungsmittel waren [67].

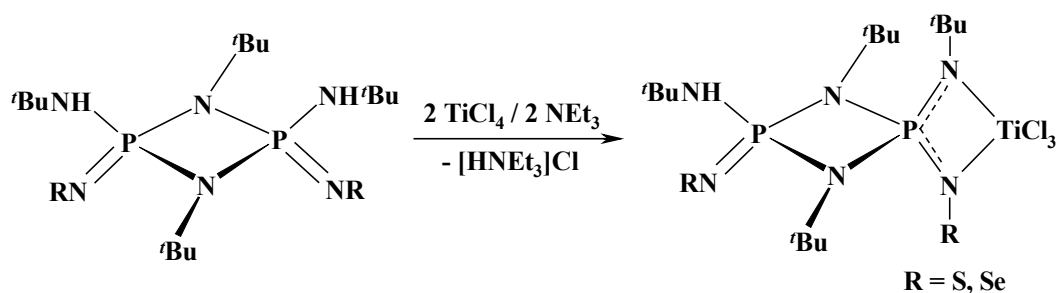


Die Kristallstrukturdaten im Falle des monomeren Pyridin-Adduktes lieferten wertvolle Informationen über die Bindungslänge der Ti-N Doppelbindung (172.3(2) pm) und Linearität des Ti-N-P Fragments (171.4(2)°) und werden in späteren Arbeiten häufig als Vergleich genommen.

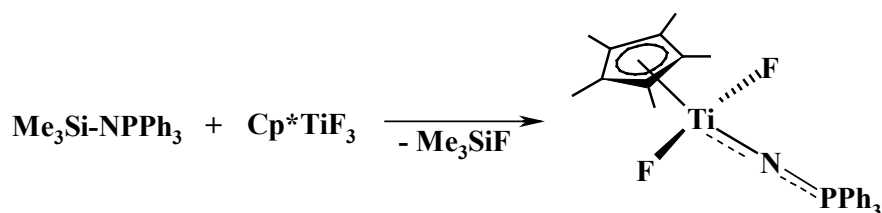
Das zu **I** analoge Iminophosphoran **IV** weist eine andere Reaktivität gegenüber Titanchloriden auf. Dabei bilden sich 8-gliedrige, cyclische, konjugierte Produkte^[58, 69].

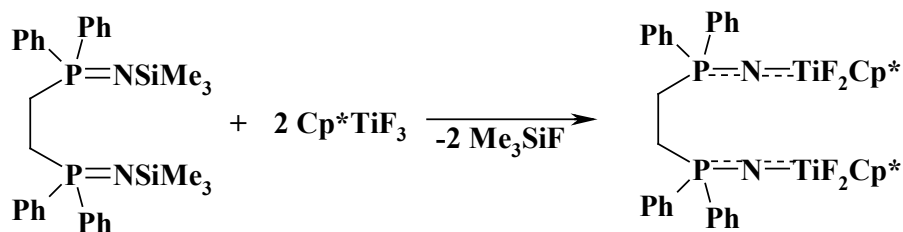


Jüngste Untersuchungen haben ergeben, dass tetrafunktionelle Ligandsysteme ähnlicher Art bei Umsetzungen mit TiCl₄ nur Monometallkomplexe mit kurzen koordinativen Bindungen Ti-N (203.7(4) pm für R = S, 204.2(3) pm für R = Se) liefern, wobei die zweite potentiell reaktive Phosphoraniminato-Gruppe nicht reagiert^[70]:



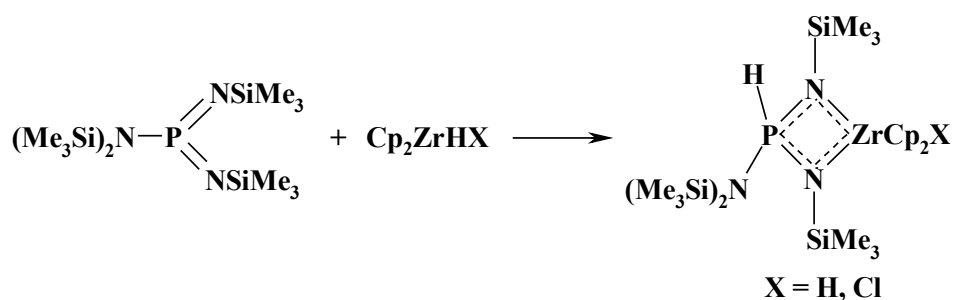
Von der Arbeitsgruppe um *H.W. Roesky* wurden Phosphoraniminatokomplexe mit Fluorsubstituenten am Titan hergestellt^[71]:



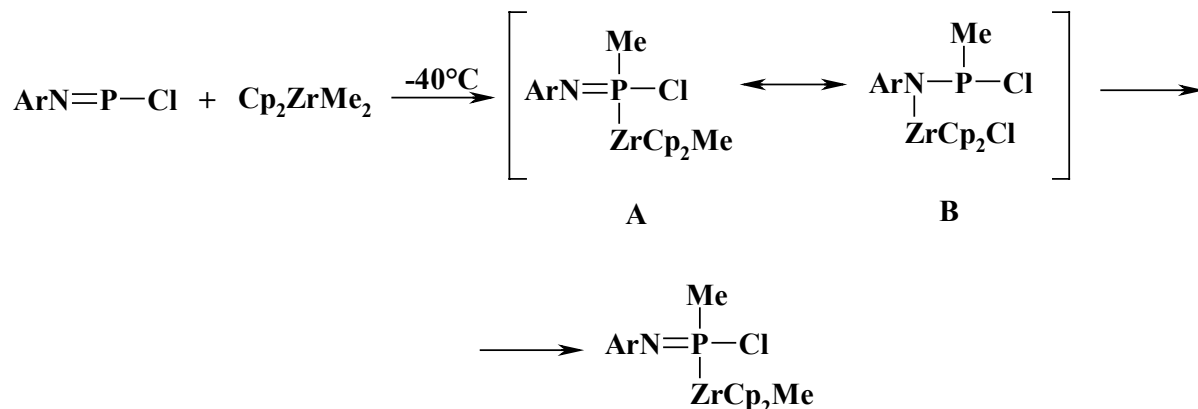


Auch hier wurde die π -Wirkung des Phosphoraniminatoliganden durch Kristallstrukturdaten nachgewiesen, wobei die Ti-N-P Fragmente weniger linear als sonst in Phosphoraniminato-Komplexen sind ($152.7(4)^\circ$ bzw. $150.4(3)^\circ$). Zur Bestätigung der Ti-N-Wechselwirkung wurden auch ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten herangezogen, die eine starke Abnahme der Tieffeldverschiebung als Resultat dieser Wechselwirkung zeigten.

Die Chemie der von Iminophosphoranen abgeleiteten Chelatkomplexe wurde auch von der Gruppe um *J.P. Majoral* untersucht. 1992 hat sie über die Synthese von Zirkoniumchelatkomplexen berichtet, die unter H-Verschiebung stattfindet ^[72]:



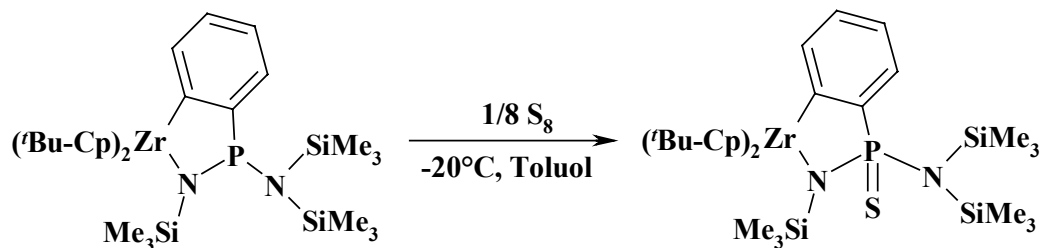
Eine ähnliche Verschiebung wurde auch bei der Umsetzung von Cp_2ZrMe_2 mit einem Iminophosphan beobachtet, die allerdings in diesem Fall zur Oxidation des letzteren führt ^[73]. Dabei wurde eines der wenigen Beispiele für P-metallierte Phosphoraniminato-Komplexes erhalten. Interessant, dass als letzter Schritt in dieser Reaktion ein interner Cl/Me-Austausch stattfindet:



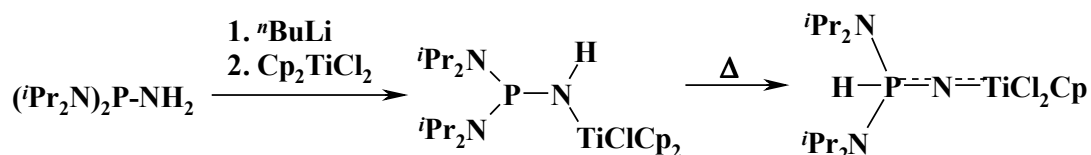
Das Produkt **A** ist thermodynamisch nicht stabil und lagert bei Raumtemperatur in das N-substituierte Isomer **B** um. Die Existenz des P-Anions wurde durch seine Reaktion mit

Nitrilen oder Isonitrilen bestätigt, wobei das thermodynamisch begünstigte N-Anion mit denen nicht reagiert. Außerdem wurden auch Produkte der Zr-P Insertion isoliert ^[74].

1996 berichtete *J.P. Majoral* über die Synthese eines Metallacyclus, der auch als Phosphoraniminatokomplex bezeichnet werden kann ^[75]:



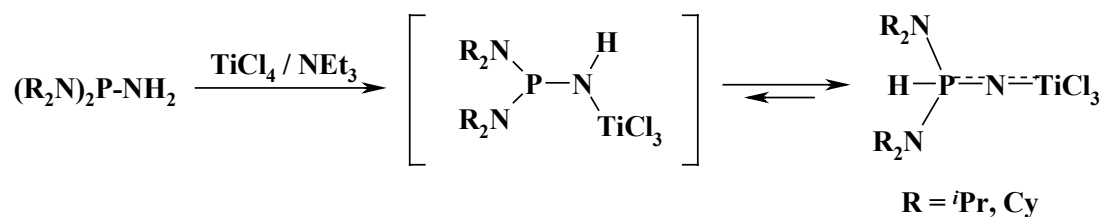
Mit der Iminophosphoran-Amidophosphan-Isomerie befasst sich auch die Arbeitsgruppe um *E. Niecke* ^[76]. Thermodynamisch instabiles Aminobis-(diorganylamino)phosphan reagiert mit Cp_2TiCl_2 unter Bildung eines Phosphanamidokomplexes, der allerdings bei 30°C in eine Iminophosphoranverbindung umlagert:



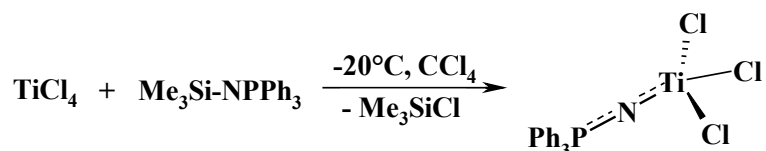
Die Existenz des $[\text{P-NH-Ti}]$ -Zwischenproduktes wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Obwohl der Ti-N-P-Winkel $141.5(2)^\circ$ in diesem Fall nicht aussagekräftig ist, sprechen die Bindungslängen Ti-N 193.7(3) pm und P-N 172.3(3) pm eindeutig für die aufgeführte Struktur. Später wurde die gleiche Situation im analogen Zirkoniumkomplex $[(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{P-NH-ZrClCp}_2]$ beobachtet, in dem der Zr-N-P Winkel- $137.6(1)^\circ$ noch näher an dem Erwartungswert von sp^2 -hybridisierten Stickstoff liegt ^[77]. In dem Phosphoraniminato-Komplex $[(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PH=N-TiCl}_2\text{Cp}]$ wurde das P-gebundene Wasserstoffatom spektroskopisch nachgewiesen. Obwohl seine chemische Verschiebung sehr unterschiedlich sein kann ^[72, 76], ist es durch die charakteristische $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von ca. 510 Hz erkennbar.

Bei der Umsetzung von Cp_2ZrHCl mit $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{P-NH}_2$ wurde der Zirkoniumphosphoraniminato-Komplex $[(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{P(H)=N-ZrClCp}_2]$ hergestellt ^[78]. Laut Kristallstrukturdaten beträgt der Zr-N Abstand 195.1(3) pm, was wesentlich kürzer als eine Einfachbindung ist: vgl. mit \varnothing Zr-N 208.4 pm in $[\text{Zr}\{1,2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)(\mu_2\text{-NMe}_2)]_2$ ^[61] und mit Zr=N 188.8(2) pm in $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NDip})(\text{THF})]$ ^[88]. Das Zr-N-P-Rückgrat ist mit $165.5(2)^\circ$ beinahe linear. Im Falle der analogen Titanverbindung $[(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{P(H)=N-TiClCp}_2]$ ist der Ti-N-P-Winkel mit $152.0(1)^\circ$ etwas kleiner ^[77], was sich durch sterische Behinderung durch die anspruchsvollen Cp-Liganden erklären lässt.

Die Isolierung des Phosphanylamidokomplexes bei der Reaktion von $(R_2N)_2P-NH_2$ ($R = ^iPr, Cy$) mit $TiCl_4$ war nicht möglich. Es wurde festgestellt, dass in diesem Fall sich ausschließlich der Phosphoraniminatokomplex bildet ^[77]:

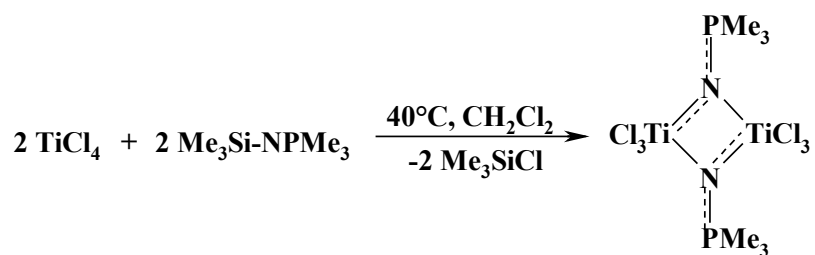


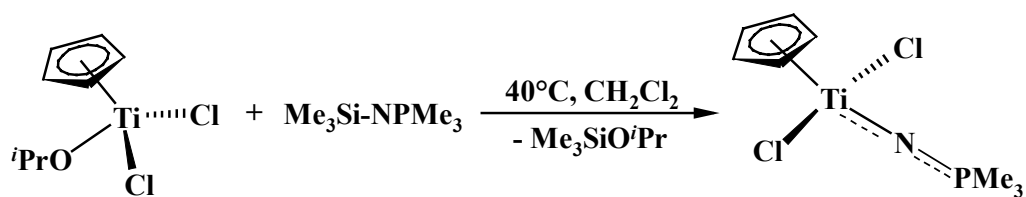
Eine andere Gruppe, die einen großen Beitrag zur Untersuchung vor allem der klassischen Phosphoraniminatokomplexe geleistet hat, ist die Arbeitsgruppe von *K. Dehnicke*. 1994 hat sie über die Synthese eines monosubstituierten Titankomplexes berichtet ^[79].



Die große Energiedifferenz zwischen asymmetrischer (1161 cm^{-1}) und symmetrischer (520 cm^{-1}) Valenzschwingung der Ti-N-P-Einheit im IR-Spektrum wurde hier als Folge ihrer Linearität diskutiert. Diese wurde auch durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt, bei der festgestellt wurde, dass das Ti-N-P-Fragment absolut linear ist (Winkel 180°) und die Abstände Ti-N $171.9(4)\text{ pm}$ und N-P $161.4(4)\text{ pm}$ denen von Doppelbindungen entsprechen. Vergleichswerte sind Ti=N $172.0(2)\text{ pm}$ in $[Ph_2P(S)N=TiCl_2 \cdot 3\text{ Py}]$ ^[67] und P=N $152.4(3)\text{ pm}$ in Ph_3PNH ^[80]. Als eine Folge der Ti-N-Wechselwirkung wurde auch die geringfügige Verlängerung der Ti-Cl-Bindungen herangezogen, die sowohl in der Kristallstruktur ($222.7(2)\text{ pm}$ statt 219 pm in $TiCl_4$ ^[81]) als auch im IR-Spektrum (längerwellige Verschiebung der Ti-Cl-Valenzbanden im Vergleich zu $TiCl_4$) zu erkennen ist.

Die analoge Verbindung mit Trimethyliminophosphan als Liganden existiert jedoch als Dimer $[Ti(NPMe_3)Cl_3]_2$, was sowohl an sterischen als auch an elektronischen Gründen liegen kann. Dafür spricht auch die Tatsache, dass das Cyclopentadienyl-Analogon $[CpTi(NPMe_3)Cl_2]$ keine Dimere bildet ^[82].

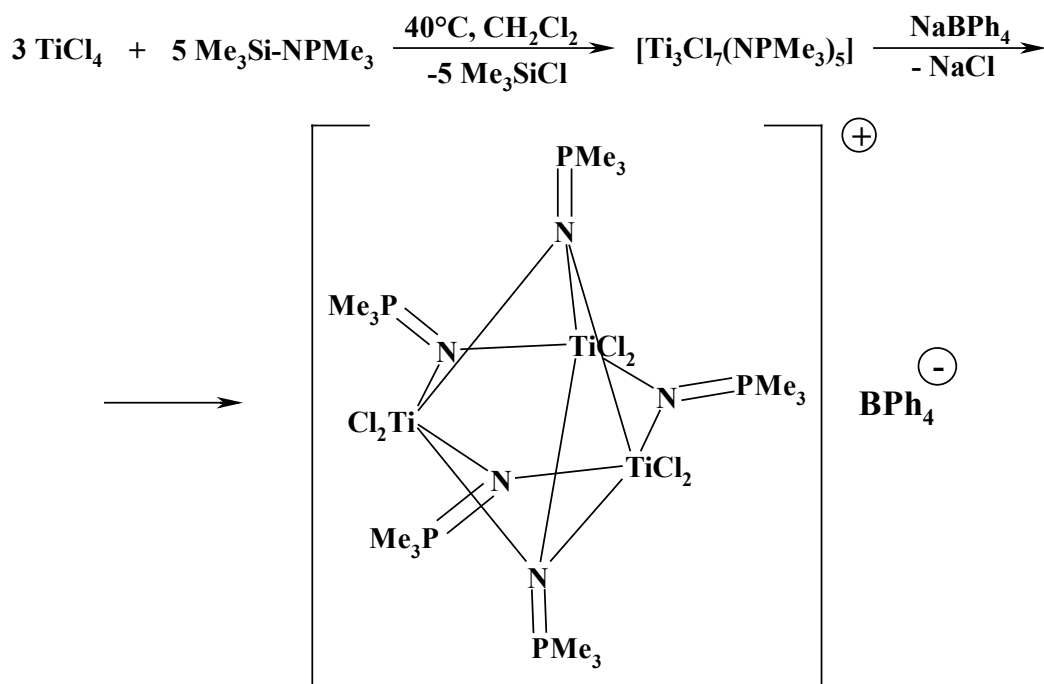




Während der Cp-Komplex $[\text{CpTi}(\text{NPMe}_3)\text{Cl}_2]$ sehr ähnlich seinem P-Phenyl-Derivat ist, stellt das P-Methylsubstituierte System ein cyclisches Dimer dar, in dem die Ti-N Abstände mit 184.3(4) bzw. 208.2(4) pm unterschiedlich lang sind. Aus sterischen Gründen sind die Ti-N-P-Winkel in diesem Komplex deutlich kleiner (ca. 130°) als in anderen Phosphoraniminatokomplexen. Völlig analog ist auch das Ethylderivat aufgebaut^[83]. Hier führt die Einführung des koordinierenden Lösungsmittels ins Molekül zum monomeren Komplex, in dem Ti-N-Bindung im Vergleich zum Dimeren verkürzt und die Ti-Cl-Bindungen verlängert sind.

Besitzt der Phosphoraniminato-Ligand am Phosphor Thion- oder Selenon-Funktionen (z.B. $^t\text{Bu}_2\text{P}(=\text{S})$ -^[84]), so kann das Metallzentrum durch zusätzliche Wechselwirkungen mit Chalkogenidatomen stabilisiert werden.

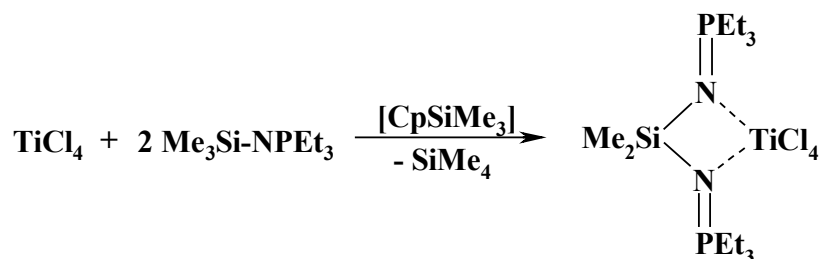
Wird TiCl_4 mit $\text{Me}_3\text{Si-NPMe}_3$ in einem Verhältnis von 3:5 umgesetzt, so erhält man einen dreikernigen Komplex, in dem sich ein Chlorid-Ion gegen ein Tetraphenylborat-Anion austauschen lässt^[82].



Die Kristallstrukturanalyse dieses clusterähnlichen Produktes hat ergeben, dass alle Ti-N-Bindungen viel zu lang für Doppelbindungen sind, wobei unerwarteterweise die

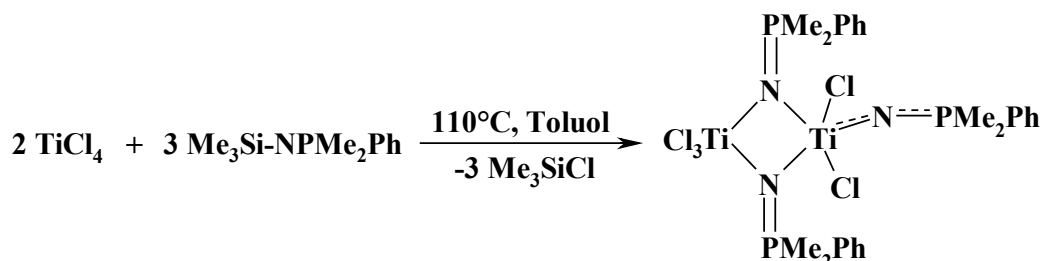
Bindungen (μ_2)-N-Ti (224.3(9) pm und 232.8(9) pm) länger als (μ_3)-N-Ti (208.1(7) pm und 209.5(7) pm) sind.

Vor vier Jahren wurde von einer überraschenden Reaktion zwischen TiCl_4 und $\text{Me}_3\text{Si-NPEt}_3$ im Gegenwart von CpSiMe_3 berichtet, bei der ein Donor-Akzeptor-Komplex mit einem bifunktionellen Phosphoraniminatoliganden entsteht ^[83].



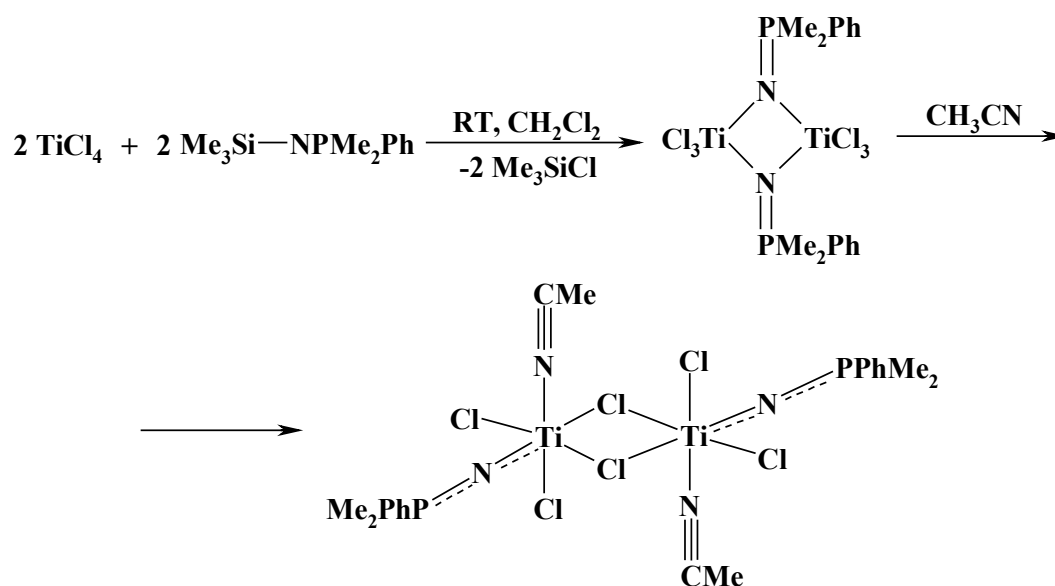
Obwohl die Ti-N Bindungen hier mit 205.6(6) pm koordinative Kontakte darstellen, sind sie im Vergleich mit ähnlichen Komplexen deutlich verkürzt (vgl. mit 218.7(4) pm $[\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ^[85]).

Bei der Reaktion von TiCl_4 mit einem sterisch etwas anspruchsvolleren Iminophosphoran wurde die Bildung eines Produkts beobachtet, in dem sowohl terminale als auch (μ_2)-verbrückende Phosphoraniminato-Gruppen vorhanden sind ^[82].



Während die verbrückenden Liganden nur Einfach- und Koordinationsbindungen (199.2(4), 180.4(4), 194.4(4) und 234.6(4) pm) zum Titan ausbilden, kann der Abstand von Ti zum terminalen Stickstoffatom als Doppelbindung (175.6(5) pm) betrachtet werden. Auch hier ist der Ti-N-P-Winkel mit $156.1(3)^\circ$ deutlich kleiner als 180° .

Die ähnlich aufgebaut monosubstituierte Verbindung $[\text{Ti}(\text{NPMe}_2\text{Ph})\text{Cl}_3]_2$ existiert ebenso als Dimer ^[8]. Der Komplex ist allerdings instabil gegenüber Acetonitril. Es bildet sich dann eine Struktur mit über Chlorobrücken verknüpften Titanatomen.

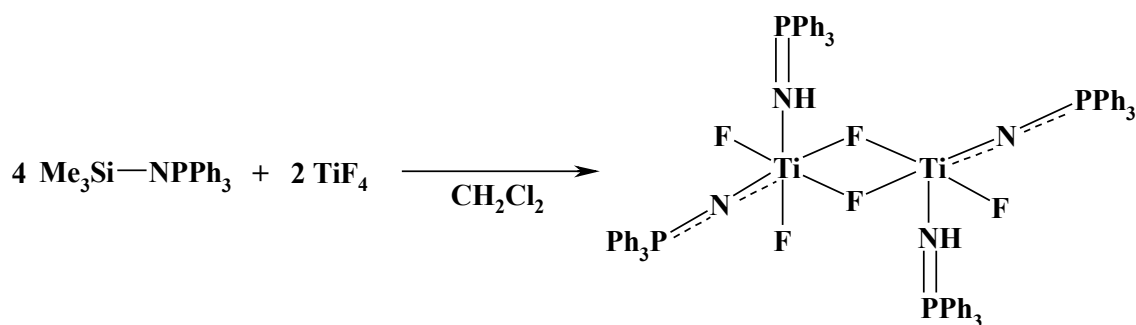


Die IR-Daten des Acetonitril-Adduktes stehen im Einklang mit den Kristallstrukturdaten, die Mehrfachbindungscharakter (Ti-N 173.9(3) pm, P-N 161.4(3) pm) und die Linearität des Ti-N-P-Fragments mit Ti-N-P 156.4(2)° hinweisen.

In der Arbeit [8] wurde das Konzept der formalen Orbital-Analogie von Phosphoraniminato-Liganden zum Cyclopentadienyl-Liganden vorgestellt, da die beiden formal die gleiche Elektronenzahl einem Metallzentrum zur Verfügung stellen können ($1\sigma, 2\pi$). Das Konzept der Analogie mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hat der Chemie der Iminophosphorane neues Leben geschenkt, seit dieser Publikation von *K. Dehnicke* ist die Zahl der Arbeiten auf dem Gebiet rasant gewachsen.

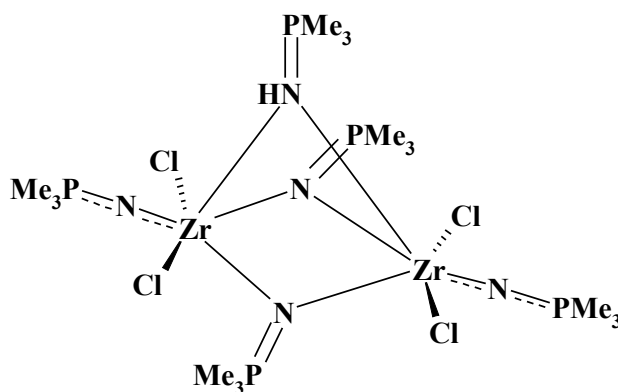
In [8] wurde außerdem der Strukturvergleich von analogen $[\text{CpTiCl}_3]$ und $[\text{Ti}(\text{NPPh}_3)\text{Cl}_3]$ sowie $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ und $[\text{Ti}(\text{NPPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ sowie $[\text{CpTi}(\text{NPPh}_3)\text{Cl}_2]$ unternommen. Es wurde festgestellt, dass der Cp-Ligand einen sterisch weitaus größeren Einfluss am Titan ausübt, als die Phosphoraniminatogruppe, was die Cl-Ti-Cl-Winkel deutlich gezeigt haben. Außerdem wurden mit abnehmender sterischer Belastung von Cp_2TiCl_2 bis hin zu $\text{Ph}_3\text{PN-TiCl}_3$ zunehmende Ti-C und P-N Abstände beobachtet, was auf die Zunahme der Ti-Ligand-Wechselwirkung in dieser Reihe hinweist.

K. Dehnicke et al haben auch versucht, die analogen fluorsubstituierten Phosphoraniminato-Komplexe herzustellen^[80]. Es führte jedoch zu einem überraschenden Ergebnis:



Das chlorierte Lösungsmittel nimmt an der Reaktion wahrscheinlich als Protonendonator teil und führt zu Desilylierung des Liganden. Das protonierte Iminophosphoran fungiert hier als Lewis-Base und bildet eine koordinative Bindung 213.4(4) pm zum Metallatom aus, wobei die deprotonierte Form wiederum als $1\sigma, 2\pi$ -Donor wirkt (Ti-N Abstand 177.7(4) pm). Interessant ist, dass aufgrund der großen Affinität des Fluors zum Wasserstoff die Bildung von Wasserstoffbrücken beobachtet wurde.

Etwas später wurde von der Bildung eines ähnlichen Zirkonium-Komplexes beim Versuch $[\text{Zr}(\text{NPPh}_3)_4]$ herzustellen berichtet^[86]. Es wurde allerdings das dimere Produkt mit einem zusätzlichen protonierten Iminophosphoran isoliert, das infolge partieller Hydrolyse entstanden sein sollte:

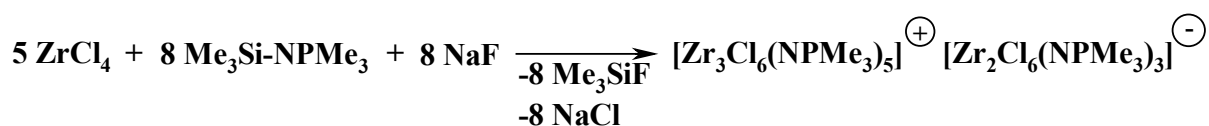


Die koordinative Bindung Zr-N beträgt hier im Durchschnitt 243.3 pm (vgl. mit \emptyset Zr-N 232.6 pm in $[\text{ZrCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ^[87]), zwei andere μ_2 -verbrückende Stickstoffatome bilden Einfachbindungen zum Zirkonium aus (\emptyset 215.1 pm) und der Zr-N-Abstand des terminalen Liganden entspricht einer Zr-N-Doppelbindung (194.6(2) pm, vgl. mit Zr=N 188.8(2) pm in $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NDip})(\text{THF})]$ ^[88]). Die Zr-N-P-Winkel der terminalen Liganden betragen 159.3(2) bzw. 155.6(2)°.

Über die Isolierung der monomeren Zirkoniumkomplexe wurde erst 2002 berichtet. In der Arbeit von K. Dehnicke^[90] wurde festgestellt, dass Umsetzungen von $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ mit $[\text{Cs}(\text{NPPh}_3)_4]$ in verschiedenen Verhältnissen zu $[\text{ZrCl}_3(\text{NPPh}_3)(\text{HNPPh}_3)_2]$ bzw. zu $[\text{ZrCl}_2(\text{NPPh}_3)_2(\text{HNPPh}_3)_2]$ führen, wobei die Bildung von HNPPh_3 durch Deprotonierung

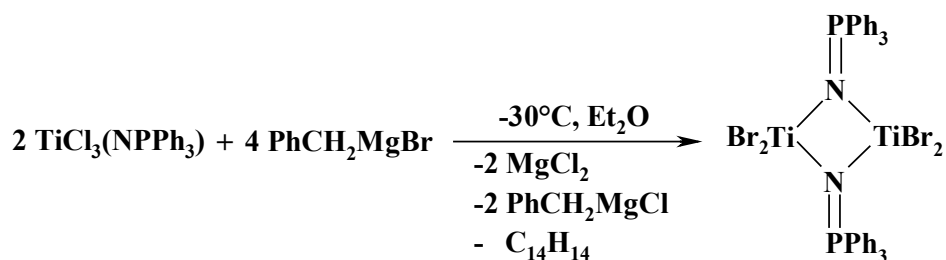
von Tetrahydrofuran erklärt werden kann. Die Linearität der Zr-N-P-Einheit (Winkel Zr-N-P $168.2(2)^\circ$ im ersten Produkt, $160.6(6)^\circ$ und $176.4(2)^\circ$ im zweiten) in diesen Komplexen und die Zr-N-Abstände ($193.5(3)$ pm bzw. ≈ 200.5 pm) weisen in diesem Fall auf π -Wechselwirkungen zwischen Zirkonium und Phosphoraniminatoliganden hin. Die koordinativen Kontakte Zr-N betragen ≈ 223.2 bzw. 232.9 pm.

Die Bildung des Adduktes $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{Me}_3\text{Si-NPPh}_3$ wurde bereits erwähnt (siehe oben). Führt man aber mit den gleichen Reagenzien eine Schmelzreaktion in Gegenwart von NaF durch, so findet folgende Reaktion statt ^[54]:



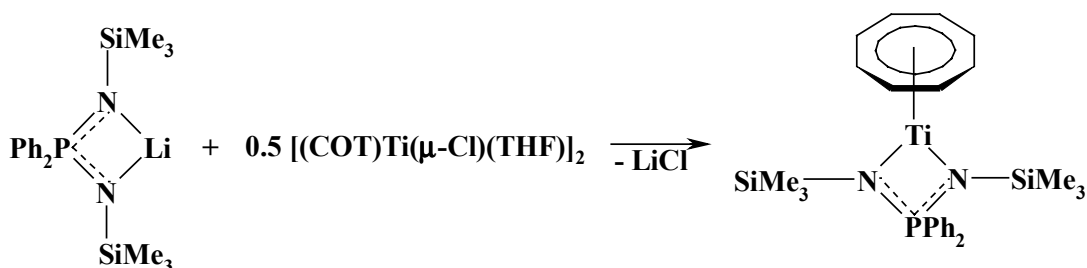
Die dabei gebildete clusterähnliche Verbindung enthält sowohl terminale, als auch μ_2 - und μ_3 -verbrückte Phosphoraniminatoliganden.

1995 wurde über die ersten Alkylierungsversuche von Titan-Phosphoraniminato-Komplexen berichtet ^[91]. In den meisten Fällen wurde jedoch die Reduktion der Titanspezies beobachtet, die manchmal einen unerwarteten Verlauf nimmt.

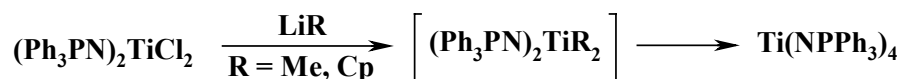


Gewöhnlicherweise entsprechen die Ti-N-Abstände im d^1 -Ti(III)-Dimer Einfachbindungen (≈ 195.9 pm) und die Ti-N-P-Einheit ist aus sterischen Gründen nicht linear ($\approx 138.4^\circ$). Der Abstand zwischen zwei Metallatomen ist aber so kurz ($260.0(2)$ pm), dass man eine Ti-Ti-Wechselwirkung vermuten kann (vgl. mit dem Wert Ti-Ti $244.2(1)$ pm in $[(\text{tBu}_3\text{SiNH})\text{Ti}]_2(\mu\text{-NSi}^t\text{Bu}_3)_2$ ^[92]).

Phosphoraniminatokomplexe des dreiwertigen Titans wurden auch bewusst hergestellt ^[93] und später auch als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation eingesetzt ^[94].

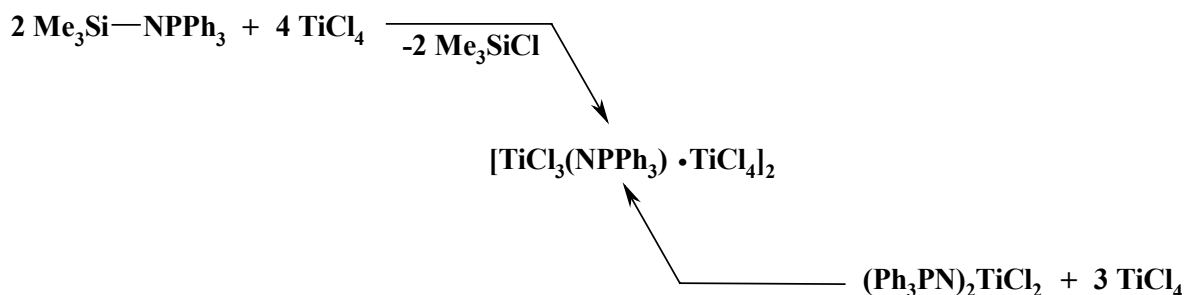


In einem anderen Alkylierungsversuch wurde $[\text{Ti}(\text{NPPh}_3)_4]$ isoliert^[95], das sich zuvor über die gewöhnliche Route nicht synthetisieren ließ. Als Zwischenprodukt wurde hier ein Titanalkylkomplex vermutet, der aufgrund seiner geringen Stabilität weiter reagiert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Alkylierungsmittel im Überschuss benötigt.



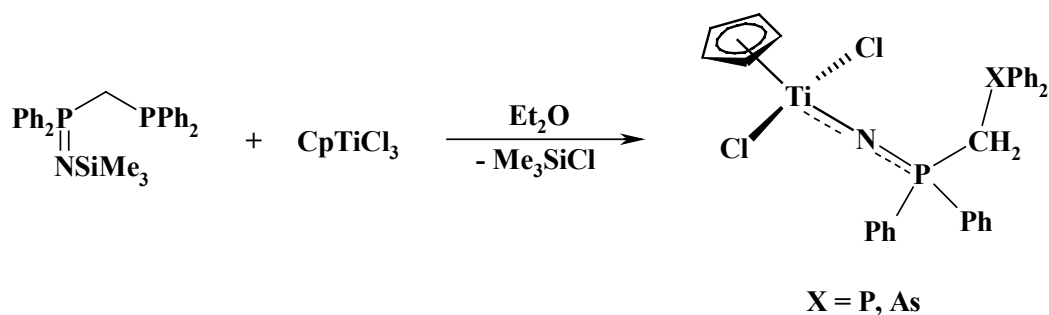
Da das Titanatom im entstandenen Produkt sterisch sehr abgeschirmt ist, sind die Ti-N Abstände mit \varnothing 186.9(4) pm deutlich länger als in anderen Phosphoraniminatokomplexen und das Ti-N-P-Fragment weicht mit \varnothing 149.3(3)° von der Linearität relativ stark ab.

Bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-NPPh}_3$ mit einem Überschuss von TiCl_4 wurde die Bildung eines dimeren Koordinationsadduktes beobachtet^[96], wobei hier nicht das molare Verhältnis der Reaktanden, sondern die Reihenfolge der Zugabe eine wichtige Rolle spielt. Die Verbindung lässt sich aber auch ausgehend von $[\text{Ti}(\text{NPPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ synthetisieren:



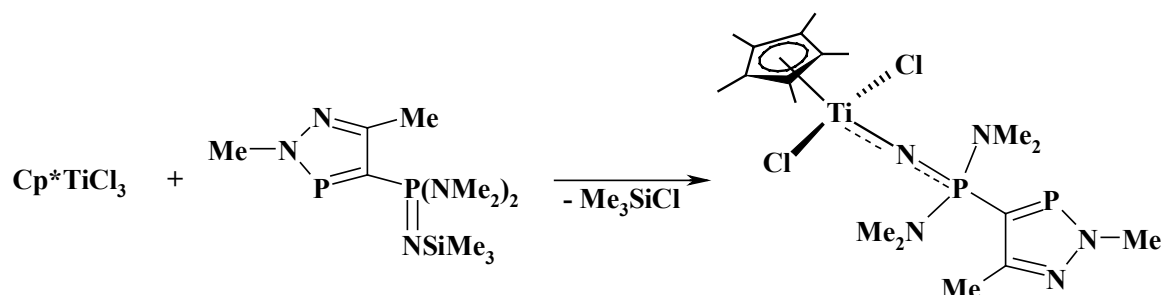
Das Iminophosphoran nimmt in dieser Verbindung die terminale Position ein, was durch Kristallstrukturanalyse bestätigt wurde. Als Folge sind die Ti-N-Bindungen sehr kurz (171.6(3) pm) und der Winkel Ti-N-P ist groß (173.8(2)°).

Die in der Chemie der Phosphoraniminato-Komplexe übliche Desilylierungsmethode wurde auch von *R.G. Cavell* verwendet. Er hat von der Synthese von Titankomplexen mit bifunktionellen Phosphoraniminato-Liganden berichtet^[97, 98]:



Das Signal von P(V) erscheint hier im für Cp-substituierte Titan-Phosphoraniminato-Komplexe charakteristischen Bereich (38.6 ppm für X = P und 40.1 ppm für X = As). Die beiden Spezies wurden weiter in der Synthese heterobimetallischer Komplexe eingesetzt.

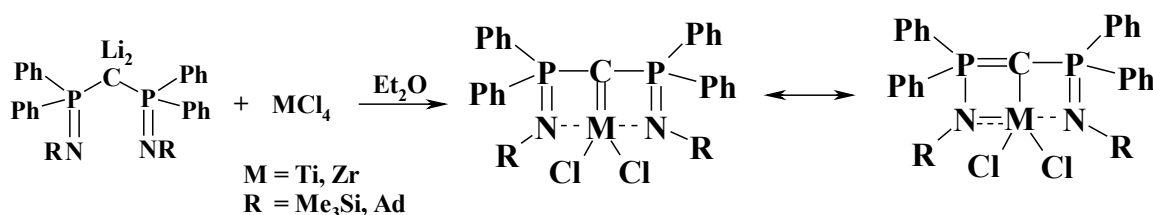
10 Jahre später wurde von der gleichen Gruppe die Synthese eines exotischen Titankomplexes über die Desilylierungsrouten beschrieben ^[99].



In diesem Fall wurde das Produkt nicht nur spektroskopisch (^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P(V)}} = 40.9$) sondern auch strukturell charakterisiert. Erwartungsgemäß weicht die Ti-N-P-Einheit nur gering von der Linearität ab ($161.3(5)^\circ$), Ti-N- und N-P-Abstände entsprechen Mehrfachbindungen ($178.1(6)$ bzw. $159.2(6)$ pm).

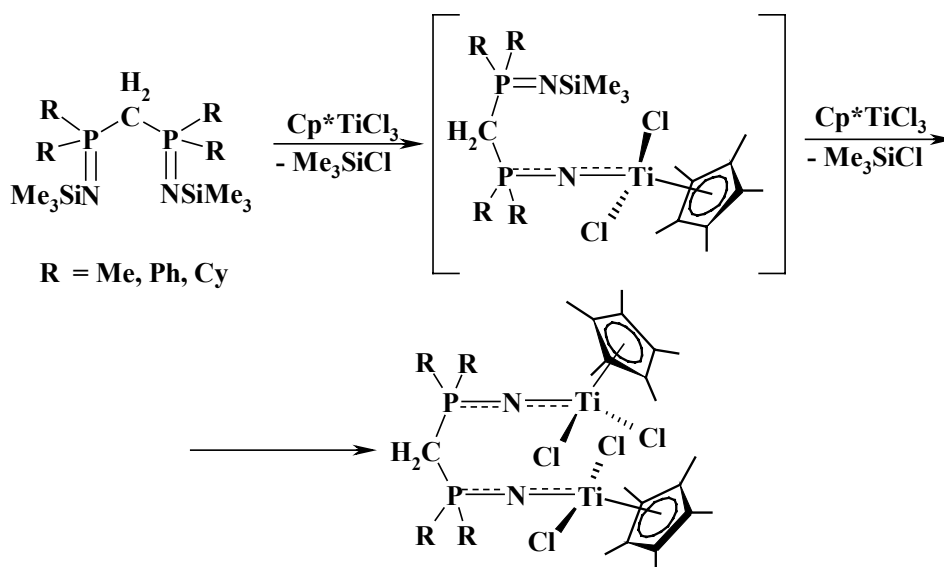
Beispiele der Phosphoraniminato-Titankomplexe mit verschiedenen Substituenten am Phosphor sind auch von *M. Bochmann* bekannt ^[84], wobei manche von denen eine überraschende Reaktivität aufweisen (siehe unten).

1999 berichtete *R.G. Cavell* über die Synthese neuartiger Komplexe mit einem ungewöhnlichen Liganden ^[100], Reaktivitäts- ^[101] und Aktivitätsuntersuchungen in der Ethylenpolymerisation ^[102]. Wird ein kohlenstoffverbrücktes bifunktionales Iminophosphoran mit TiCl_4 bzw. ZrCl_4 zur Reaktion gebracht, entstehen dabei metallacyclische Verbindungen, die sowohl als Carben- als auch als Ylido-Phosphoraniminato-Komplexe bezeichnet werden können ^[100].



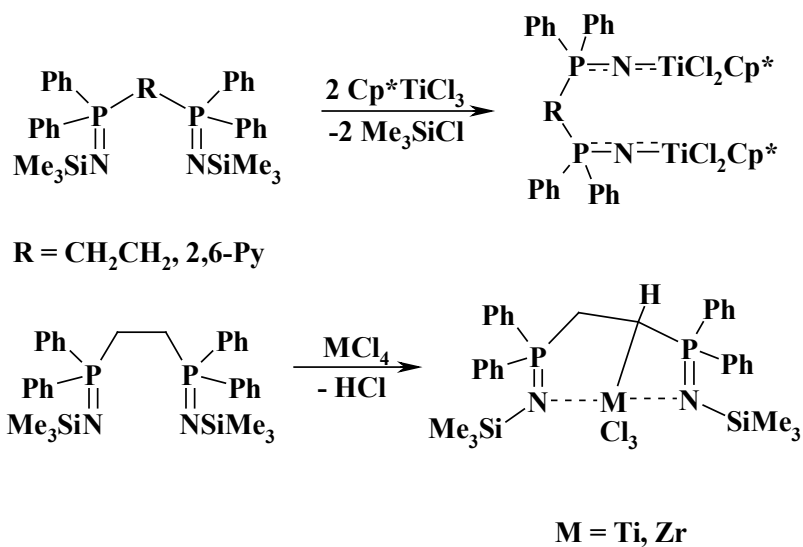
Die Kristallstruktur des Titan-Komplexes bestätigt die Delokalisierung der Elektronendichte über den ganzen Cyclus: während die Ti-N-Bindungen relativ kurz für koordinative Kontakte sind ($206.1(4)$ und $208.8(4)$ pm, vgl. mit \varnothing Ti-N 193.8 pm in $[\text{Ti}(\text{NPh}_2)_4]$ ^[60] und mit 224.8 pm in $[\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ^[85]), ist eine gewisse Verlängerung der P=N-Bindungen zu erkennen ($162.1(3)$ pm, mit P=N $152.4(3)$ pm in Ph_3PNH ^[80]).

Zu solch einer Verbindung führt auch die Reaktion des protonierten Liganden mit $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph}_2)_4]$, die unter Abspaltung von Toluol verläuft ^[103]. Mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ reagiert der freie Ligand unter Trimethylsilylchlorid-Abspaltung, wobei die Isolierung des 1:1-Produktes nicht möglich war ^[104].



Das Produkt existiert im Einkristall als Mischung von zwei Konformeren, die praktisch gleiche Bindungslängen Ti-N (\varnothing 178.3 pm) und Ti-N-P-Winkel (\varnothing 161.3°) besitzen, was mit dem generellen Konzept des Aufbaus von Phosphoraniminatokomplexen gut übereinstimmt.

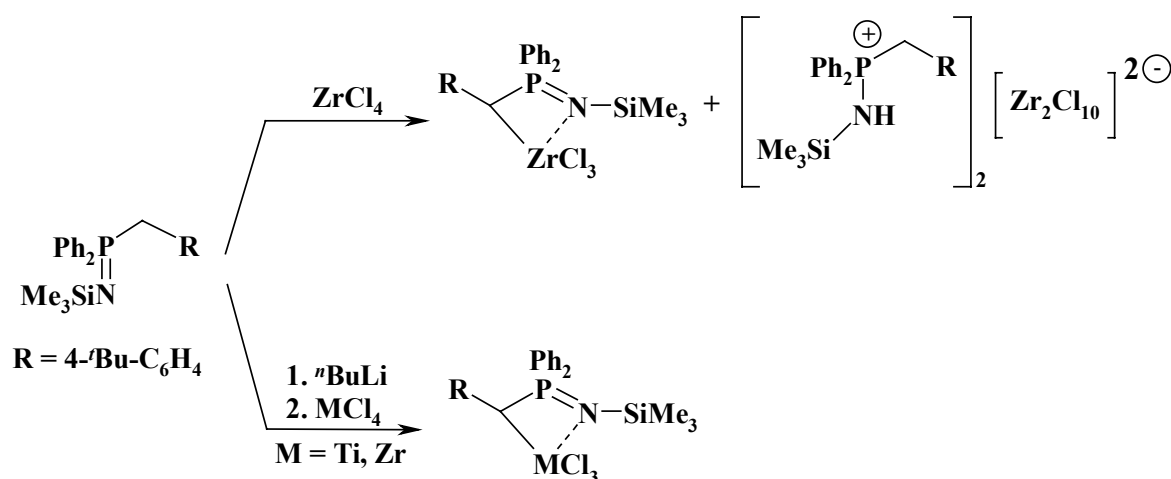
Nach Angaben von *M. Bochmann* reagieren *Roeskys* Ligandsysteme (siehe oben) mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ auf die gleiche Weise ^[105], wobei die Umsetzungen mit MCl_4 zur HCl-Abspaltung führen ^[105, 106].



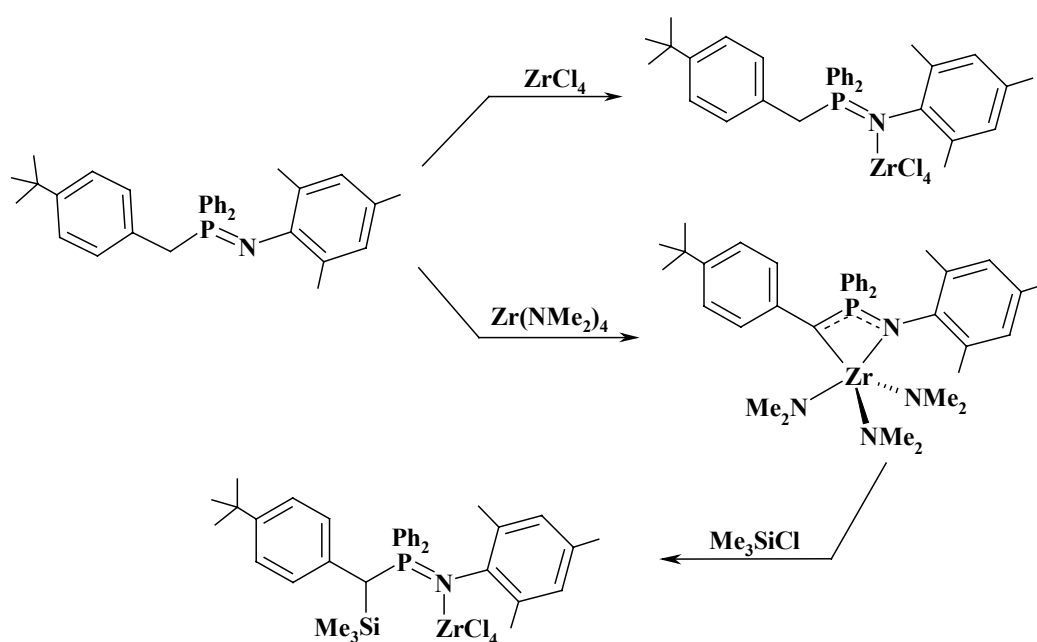
Die Kristallstrukturdaten des zweiten Produkts sprechen für das aufgeführte Bindungsmodell, wobei der Anteil der Phosphorylid-Resonanzstruktur gering ist. Im Falle des Titans entspricht die P-C-Bindung mit 177.5(4) pm einer Einfachbindung (vgl. mit \varnothing P-C 183.1 pm in $\text{MeCH}(\text{PPh}_2=\text{Np-Tol})_2$ ^[107]), der P-N-Abstand ist mit 160.4(4) pm geringfügig verlängert (vgl. mit P=N 152.4(3) pm in Ph_3PNH ^[80]) und die Ti-C-Bindung ist mit 227.5(5) pm um etwa 23 pm länger als die in MeTiCl_3 (204.7(6) pm ^[108]); überraschend kurz ist die koordinative Ti-N-Bindung, die etwa 208.0(4) pm beträgt.

Bei Abwesenheit der H-Atome in der verbrückenden Position ($R = 2,6\text{-Py}$) reagiert solch ein Ligand mit ZrCl_4 unter Bildung des 1:2-Koordinationsaddukts.

Interessanterweise ist ZrCl_4 in der Lage auch mit einem mono-Iminophosphoran unter formaler Abspaltung von HCl zu reagieren, wobei der gleiche Versuch mit TiCl_4 erfolglos war^[109]. Wird der Ligand aber vorher mit einer starken Base deprotoniert, findet die nachfolgende Umsetzung mit MCl_4 problemlos statt:

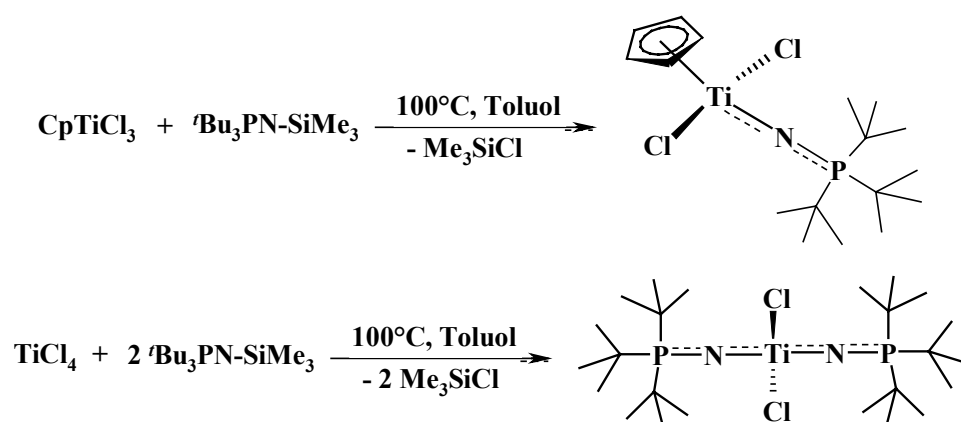


Wird die SiMe_3 -Gruppierung am Stickstoff durch den Mesityl-Substituenten ersetzt, so erhält man bei der direkten Metallierung des Iminophosphorans mittels ZrCl_4 das Koordinationsaddukt^[109]. Die Umsetzung mit $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ liefert dagegen den *tris*-Amidokomplex, wobei beim Versuch, die NMe_2 -Gruppen gegen Chloratome auszutauschen die Chlorosilylierung der Zr-C -Bindung stattfindet und sich wiederum das Koordinationsprodukt bildet.



Die zusätzliche Stabilisierung des Metallzentrums durch Donierung von Elektronendichte des Stickstoffatoms wurde in der Kristallstruktur durch die Zr-N-Bindungslänge bestätigt. Sie beträgt 226.2(3) pm und stellt somit einen kurzen Donor-Akzeptor-Kontakt Zr-N dar (vgl. mit \varnothing Zr-N 232.6 pm in $[\text{ZrCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ^[87]).

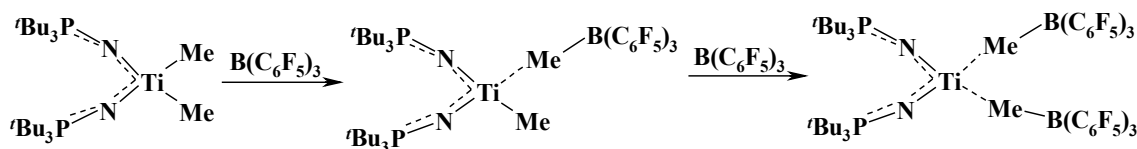
Anwendungsorientierte Chemie der Titan-Phosphoraniminate wird seit ein paar Jahren von der Arbeitsgruppe um *D.W. Stephan* verstärkt untersucht. 1999 berichtete sie über die Synthese von zwei Komplexen, die am Phosphoratom sterisch etwas anspruchsvollere tert-Butylsubstituenten tragen. Diese Verbindungen besitzen im Unterschied zu ihren phenylsubstituierten Analoga eine sehr hohe katalytische Aktivität in der Ethenpolymerisation ^[12, 13].



Diese Publikationen haben ein großes Interesse an der Phosphoraniminatochemie erregt. Es wurden nicht nur experimentelle, sondern auch theoretische Arbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt ^[9, 110], die sich mit Berechnungen der Geometrie von Phosphoraniminatotitanverbindungen befassen. In den letzten zwei Jahren erschienen acht Patente, die Phosphoraniminatokomplexe des Titans und Zirkoniums sowie ihren Einsatz in der Olefinhomo- ^[111-116] und Copolymerisation ^[117, 118] beanspruchen.

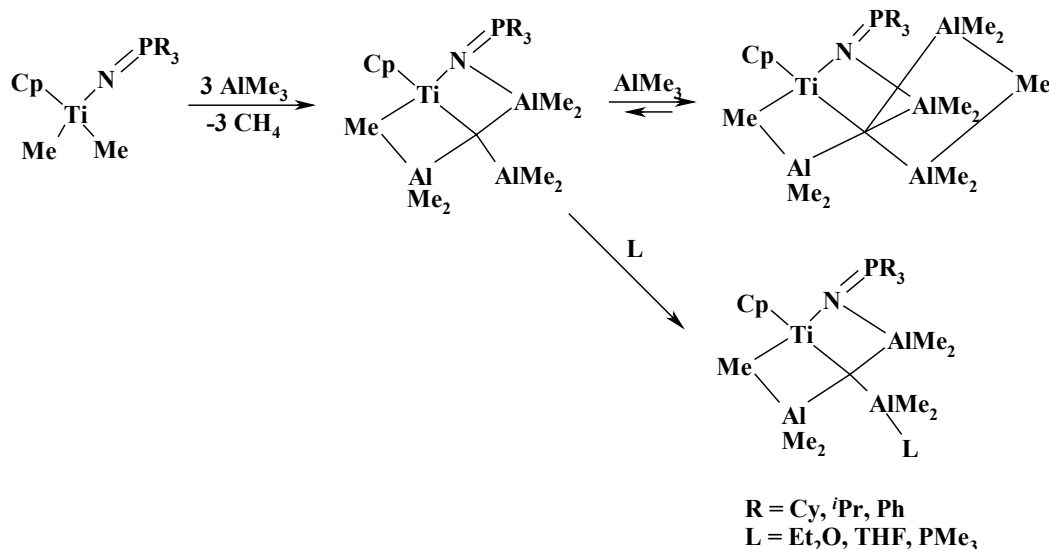
Etwas später wurden auch die analogen Verbindungen beschrieben, die andere Substituenten am Phosphor (z.B. *i*-Pr, Cy ^[13] oder käfig-artige Substituenten ^[119]) bzw. am Metallatom (z.B. Thiolate ^[120]) tragen.

Bei den Aktivierungsversuchen stellte sich heraus, dass sowohl $[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}_2]$ als auch $[\text{CpTi}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ bei Umsetzungen mit MeLi bzw. RMgX selektiv alkyliert werden können. Das Methylderivat des bis-Phosphoraniminato-Titankomplexes lässt sich gut sowohl mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als auch mit BCF aktivieren, wobei die Umsetzung mit dem letzteren zu folgenden Produkten führt ^[121].



Während das monosubstituierte Produkt die eigentlich aktive Spezies in der Ethenpolymerisation darstellt, ist der *bis*-substituierte Komplex absolut inaktiv ^[121].

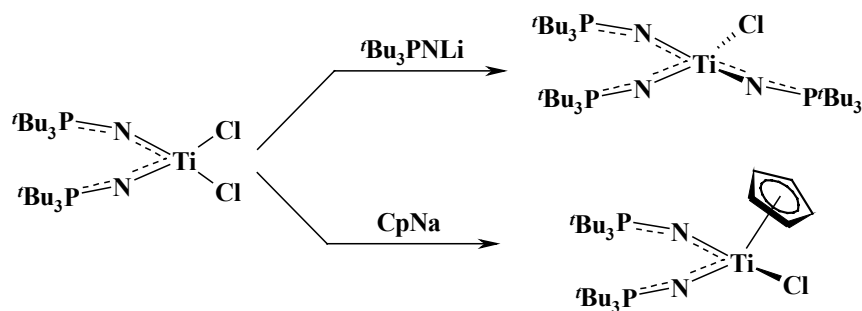
Bei der Reaktion von $[\text{CpTi}(\text{NPR}_3)\text{Cl}_2]$ mit Me_3Al entstehen karbidartige Verbindungen, die je nach Medium bis zu vier Aluminiumatome am C-Atom enthalten ^[122, 123]:



Als Folge der Wechselwirkung zwischen Phosphoraniminatoliganden und Al-Spezies sind die Ti-N-Bindungen in allen drei Produkten auf ca. 200 pm verlängert. Die Linearität der Ti-N-P-Einheit ist hier auch gestört (Winkel Ti-N-P ca. 140°).

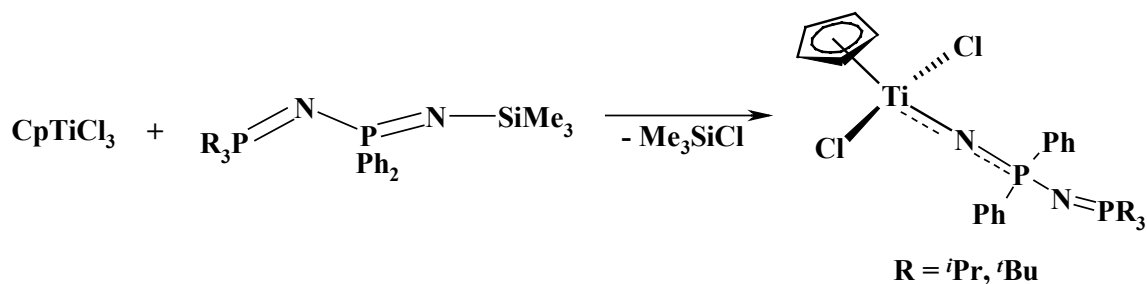
Wird die Cp- gegen die Cp*-Gruppe ausgetauscht, so haben nun nur noch zwei Moleküle die Möglichkeit, die Ti-Spezies anzugreifen. Die Aktivationsmechanismen von $[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2\text{Me}_2]$ mit MAO sind ebenso beschrieben, wobei die Produkte auch karbidartige Spezies darstellen ^[129].

Es wurde berichtet, dass die Ligandvorstufen $\text{Me}_3\text{Si-NPR}_3$ ($\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$) nicht in der Lage sind, eine Dreifachsubstitution am Titanatom durchzuführen. Bei der Umsetzung von $[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}_2]$ mit $t\text{Bu}_3\text{PNLi}$ lässt sich jedoch solch eine Verbindung herstellen ^[124]. Die Reaktion mit NaCp führt hier zum entsprechenden Cp-Derivat.



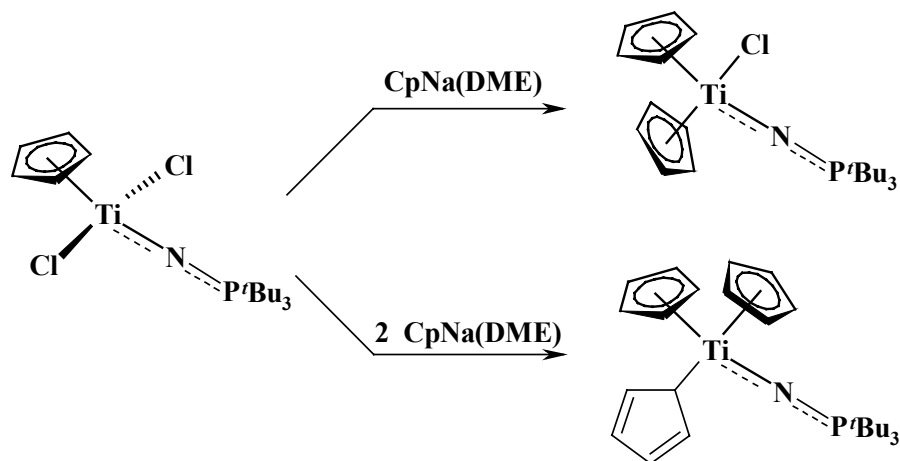
Der monosubstituierte Komplex $[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)\text{Cl}_3]$ wurde bei der Reaktion von $^t\text{Bu}_3\text{PN-SiMe}_3$ mit TiCl_4 im Verhältnis 1:1 erhalten, wohingegen bei der Umsetzung mit ZrCl_4 die Bildung der dreifachsubstituierten Verbindung $[\text{Zr}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3\text{Cl}]$ beobachtet wurde ^[124].

2001 berichtete *D.W. Stephan* über die Synthese eines Phosphoraniminato-Titankomplexes, der am Phosphor eine zusätzliche R_3PN -Gruppierung trägt ^[125].



Die kristallographischen Daten weisen bei diesem Produkt auf gewöhnliche Metall-Ligand-Wechselwirkungen (Ti-N 177.4(3) pm) und die Linearität des Ti-N-P-Fragments (164.7(2)°) hin. Seine Aktivität in der Ethenpolymerisation ist jedoch wesentlich geringer als die der analogen tert-Butylsubstituierten Verbindung.

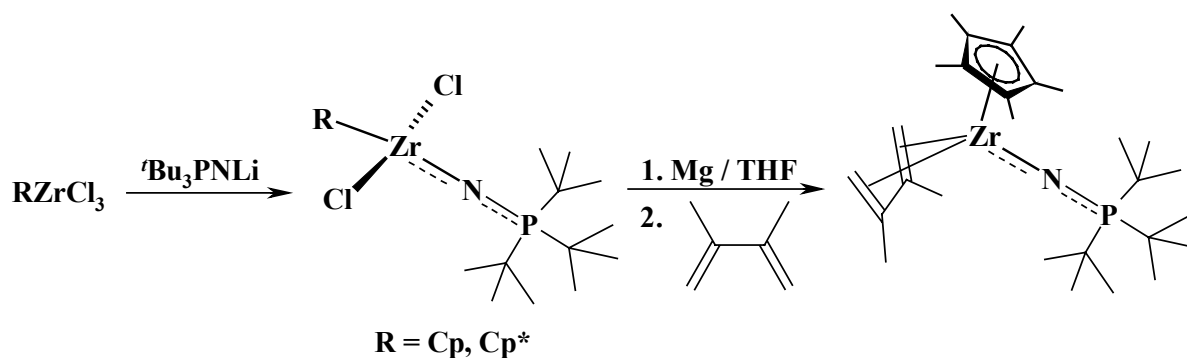
$[\text{CpTi}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ reagiert sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten NaCp , wobei sich bis- und tris-Cyclopentadienyl-substituierte Derivate bilden ^[126]. Wohl aus sterischen Gründen ist der dritte Cyclopentadienylring zum Titanatom nicht mehr η^5 - sondern η^1 -gebunden. Wegen des raschen dynamischen Austauschs konnte dies nur mithilfe der Kristallstrukturanalyse festgestellt werden. In Lösung sieht man nur ein $^1\text{H-NMR}$ Signal im Cp-Bereich, das sich auch bei tiefen Temperaturen nicht aufspaltet ^[126].



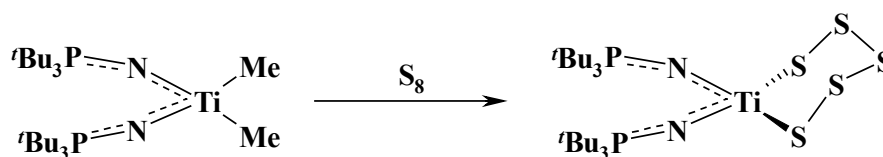
Im Falle des Indenyl-Phosphoraniminato-Komplexes ist bereits der zweite Indenyl-Ligand η^1 -zum Metall gebunden, wobei hier die Inäquivalenz auch mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei tiefen Temperaturen zu erkennen ist.

Der Ti (III)-Komplex $[\text{CpTi}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ wurde über die Reduktion der vierwertigen Ti-Spezies $[\text{CpTi}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ mit Magnesiumpulver dargestellt^[127]. Die Verbindung existiert als Dimer mit verbrückenden Chloratomen.

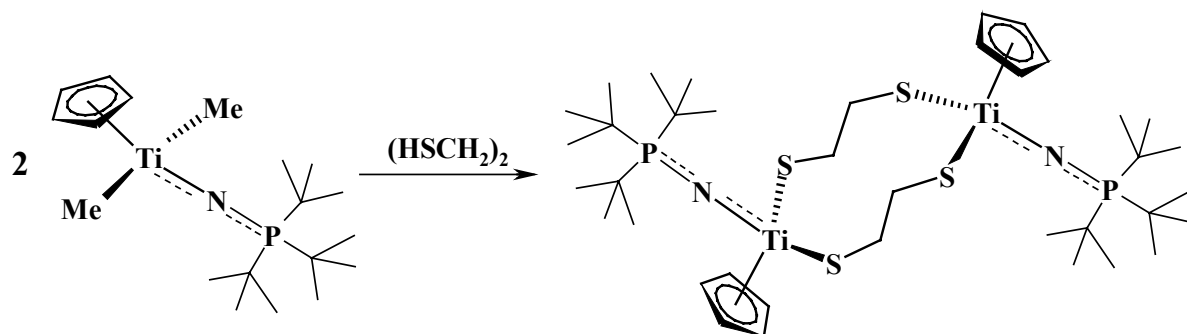
Die gleiche Methode wurde bei der Reduktion der analogen Zirkoniumverbindung verwendet^[128].



Wird $[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2\text{Me}_2]$ mit elementarem Schwefel zur Reaktion gebracht, entsteht dabei folgende cyclische Verbindung^[120].



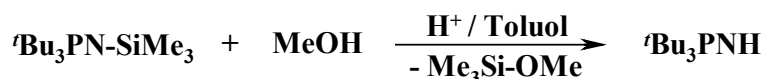
In der gleichen Arbeit wurde auch folgende Reaktion beschrieben^[120].



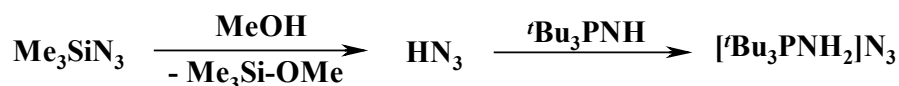
Da die ersten im Rahmen vorliegender Arbeit synthetisierten Phosphoraniminatokomplexe zwei Wochen später von *D.W. Stephan* beschrieben wurden, sollten die Prioritäten auf diesem Bereich anderes gesetzt werden. Es galt alternative Synthesewege zu entwickeln. Zur Herstellung von $[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{CpTi}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ sollte der Zugang über die Amidierung an $[\text{M}(\text{NR}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) ausprobiert werden. Da die katalytische Aktivität der Titanamide in der ringöffnenden Polymerisation (ROP) von Oxacyclen bekannt ist^[130], sollten die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Amidokomplexe in der ROP des ϵ -Caprolactons eingesetzt werden.

2. Diskussion der Ergebnisse

Als Ausgangsverbindungen für die Synthese der Amidokomplexe wurden $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ ausgewählt. Während das Erste kommerziell verfügbar ist, wurde das andere Edukt via Hydrolyse des Trimethylsilyl-Derivats hergestellt:

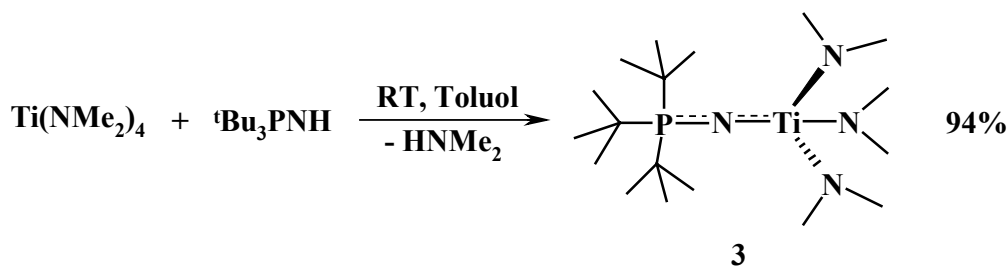


Obwohl die Reaktion längst bekannt ist ^[131], traten hier einige Besonderheiten auf, die später auf die Reaktivität des Produkts einen starken Einfluss hatten (siehe unten). Es hat sich ergeben, dass das silylierte Iminophosphoran als Verunreinigung Me_3SiN_3 enthält. Dies reagiert mit überschüssigem Methanol in folgender Weise:



Diese Nebenreaktion macht das Sublimieren des Produktes nutzlos, da das Ammoniumsalz gleichfalls sublimiert. Wird aber das Produkt mit Hexan extrahiert, so erhält man das saubere Iminophosphoran ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$. Bemerkenswert ist, dass das Produkt sehr sorgfältig (von Spuren an Methanol) befreit werden muss.

Bei der Umsetzung von $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ entsteht der monosubstituierte Komplex **3** in guter Ausbeute:



Die geeigneten zur Röntgenstrukturanalyse Einkristalle von **3** wurden in Form gelber Prismen aus einer gesättigten Lösung in Pentan erhalten. **3** kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $Z = 3$. Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abb. 8 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

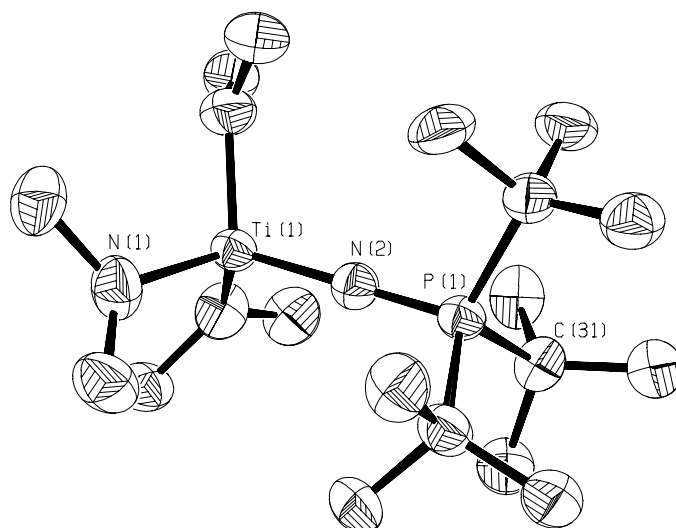


Abb. 8: Molekülstruktur von $[(t\text{-Bu}_3\text{PN})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ **3** im Kristall

Die Verbindung besitzt eine monomere Struktur im Kristall, wobei sich für das Titanatom eine nahezu ideale tetraedrische Koordinationssphäre ergibt. Das Ti-N-P-Rückgrat ist mit 180.0° linear, somit ist es das zweite Beispiel für eine Struktur mit absolut linearer Ti-N-P-Einheit (vgl. Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{NPPH}_3)\text{Cl}_3]$ ^[79]). In beiden Fällen ist die völlige Streckung der Achse TiNP durch kristallographische Lagesymmetrie bedingt. Überraschenderweise ist der Ti-N-Abstand in **3** deutlich länger (184.3(8) pm, vgl. mit 171.9(4) pm ^[79]) und der N-P-Abstand kürzer (154.5(8) pm, vgl. mit 161.4(4) pm ^[79]) als in der literaturbekannten Verbindung. Dies lässt sich mit der Konkurrenz von vier π -Donor-Liganden um die leeren d-Orbitale des Metallzentrums erklären.

Ti(1)-N(1)	190.9(4)	N(2)-Ti(1)-N(1)	110.86(11)
Ti(1)-N(2)	184.3(8)	P(1)-N(2)-Ti(1)	180.0
P(1)-N(2)	154.5(8)	$\Sigma^\circ \text{Ti}(1)$	440.63
P(1)-C(31)	188.8(8)		

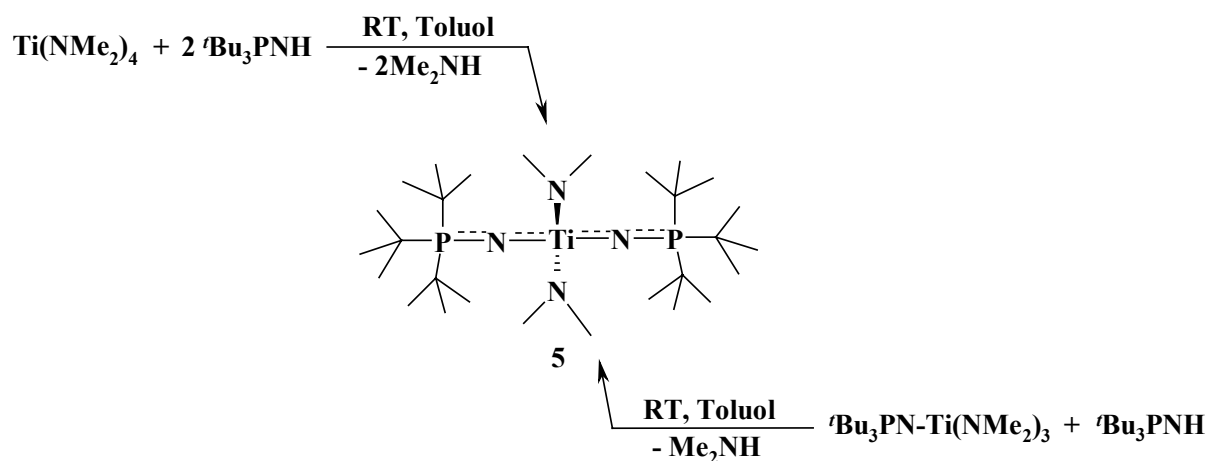
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel ($^\circ$) von **3**

Im IR-Spektrum von **3** wird die asymmetrische Streckschwingung ν_{asym} des Ti-N-P-Fragments bei 1157 cm^{-1} beobachtet. $\nu_{\text{sym}}(\text{Ti-N-P})$ kann dagegen nicht eindeutig identifiziert werden. Jedoch lässt uns die Tatsache, dass der große Ti-N-P-Winkel mit einer großen Aufspaltung zwischen ν_{asym} und ν_{sym} der Ti-N-P-Einheit im IR-Spektrum korrelieren sollte, vermuten, dass die Bande bei 565 cm^{-1} der symmetrischen Ti-N-P-Valenzschwingung zugeordnet werden sollte (Valenzschwingungen der Ti-N-P-Einheit in $[\text{Ti}(\text{NPPH}_3)\text{Cl}_3]$ ^[79]: $\nu_{\text{asym}} 1161\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sym}} 520\text{ cm}^{-1}$).

Die Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{PNH}$ mit $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ im Verhältnis 1:1 führt ebenso zur Monosubstitution, wobei die Bildung des Komplexes $[(t\text{Bu}_3\text{PN})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ **4** langsamer als im Fall der Umamidierung verläuft.

Im IR-Spektrum von **4** stehen die Ti-N-P-Valenzbande noch weiter auseinander als im Falle von **3** (ν_{asym} 1150 cm^{-1} , ν_{sym} 496 cm^{-1}), was auch hier auf eine lineare Ti-N-P-Einheit schließen lässt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** zeigt eine etwas geringere Abschirmung des Phosphoratoms ($\delta_{\text{P}} = 34.2$) als bei **3** ($\delta_{\text{P}} = 30.5$), was auf eine stärkere Donierung der NMe_2 - im Vergleich zu CH_2SiMe_3 -Liganden hinweist.

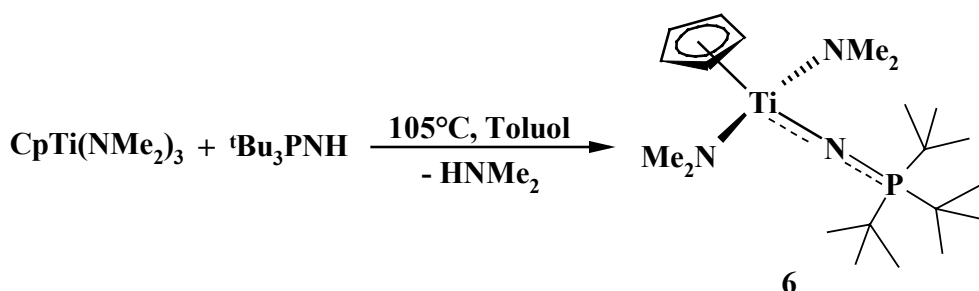
Wird nun $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ mit $t\text{Bu}_3\text{PNH}$ im Verhältnis 1:2 zur Reaktion gebracht, bildet sich das zweifach substituierte Produkt **5**. Dies kann auch aus der Umsetzung des monosubstituierten Komplexes mit dem freien Liganden gewonnen werden.



Die beiden Reaktionen führen mit guten Ausbeuten (> 90%) zum gewünschten Produkt.

Die Zunahme der Abschirmung δ_{P} in **5** (26.6 ppm) im Vergleich zu **3** (30.5 ppm) zeigt, dass der $t\text{Bu}_3\text{PN}$ -Ligand einen stärkeren Donorcharakter als die NMe_2 -Gruppe aufweist.

Die zu **5** formal analoge Verbindung **6** wird bei der Umsetzung des Phosphinimins mit $[\text{CpTi}(\text{NMe}_2)_3]$ hergestellt, wobei hier zur Vervollständigung der Reaktion höhere Temperaturen benötigt werden:



In den IR-Spektren von **5** und **6** ist die asymmetrische Ti-N-P-Valenzbande bei 1134 bzw. 1103 cm^{-1} zu erkennen, wobei die symmetrischen Banden nicht eindeutig identifiziert werden

können. Die Tatsache, dass das Titanatom in **5** stärker als in **6** abgeschirmt ist ($\delta_P = 26.6$ für **5**, $\delta_P = 29.5$ für **6**), lässt vermuten, dass die $t\text{Bu}_3\text{PN}$ -Gruppe ein stärkerer Donor als der $\eta^5\text{-Cp}$ -Ligand ist. Die Abnahme der Donorstärke – gemessen im Grad der Entschirmung des P-Atoms – folgt dem Trend $t\text{Bu}_3\text{PN} > \text{Cp} > \text{NMe}_2$.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten der in der vorliegenden Arbeit hergestellten und einiger schon beschriebenen Phosphoraniminato-Verbindungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Verbindung	$\delta_P(\text{M-N-P})$
$[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_3]$ 3	30.5
$[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ 4	34.2
$[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NMe}_2)_2]$ 5	26.6
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_2]$ 6	29.5
$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}]$ 8	30.2
$[\text{Zr}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NMe}_2)]$ 9	26.7
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)]$ 10	32.4
$[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}_2]$ ^[12]	36.2
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ ^[13]	46.3

Tabelle 5: ^{31}P -NMR Daten von Phosphoraniminatokomplexen des Titans und Zirkoniums; δ in ppm.

Die beiden Phosphoraniminatoamide **5** und **6** lassen sich gut in die Chlorokomplexe überführen. Es hat sich allerdings gezeigt, dass frisch gereinigtes Me_3SiCl als Chlorierungsreagenz bei Raumtemperatur inert ist. In beiden Fällen konnten die Edukte zurückgewonnen werden, wobei die Umsetzungen mit dem teilweise hydrolysierten Trimethylsilylchlorid zu den gewünschten Chlorokomplexen führen. Allerdings entstehen in diesem Fall auch andere Verbindungen. Das lässt vermuten, dass die eigentlich reaktive Spezies hier HCl ist, das sich bei der Hydrolyse von Me_3SiCl bildet. Der Dimethylamido-Chlor-Austausch verläuft dagegen selektiv, wenn Bortrichlorid eingesetzt wird. Dabei ist zu beachten, dass die Zugabe von BCl_3 zu einer sehr verdünnten Lösung des Metallamidokomplexes erfolgt. Wird die Reaktion in Pentan durchgeführt, lässt sich die aufwendige Reinigungsprozedur ersparen. Die Umsetzungen erfolgen mit praktisch quantitativer Ausbeute, die Produkte fallen als Reinstoffe aus:

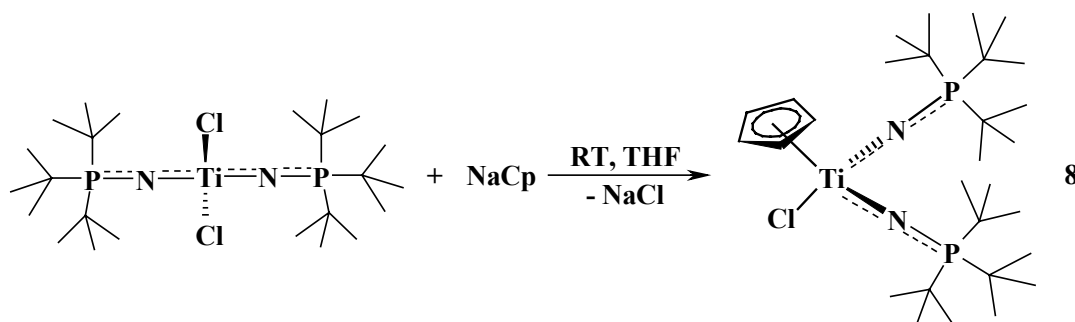
klein ist hier der Winkel der Ti(1)-C(6)-Bindung mit der Ebene des η^1 -Cp-Rings ($125.4(1)^\circ$), was auch auf die sterische Spannung in der Struktur hinweist. Die P-N-Ti-Fragmente in **7** sind mit Winkeln von Ti(1)-N(1)-P(1) $175.6(1)^\circ$ und Ti(1)-N(2)-P(2) $173.5(1)^\circ$ beinahe linear. Die Ti-N-Abstände sind aber etwas länger (185.2(2) pm bzw. 184.7(2) pm) als in den anderen Phosphoraniminato-Komplexen des Titans, was für die Konkurrenz zwischen den π -Donor-Liganden um die leeren Orbitale des Metallzentrums spricht. Mit der Verlängerung der Ti-N-Abstände korrespondiert die Verkürzung der P-N-Bindungen. Die Kristallstrukturdaten von **7** stimmen gut mit denen der ähnlichen Verbindung $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)]$ [126] überein, in der die Ti-N-P-Einheit in beiden kristallographisch unterschiedlichen Molekülen praktisch gleiche Charakteristiken aufweist: Winkel Ti-N-P $175.43(9)^\circ$, Ti-N-Bindung 185.0(2) pm. Bemerkenswert ist, dass die literaturbekannte Verbindung eine längere Ti-C($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$)-Bindung (235.5(2) pm) als **7** enthält, was durch den größeren räumlichen Anspruch des η^5 -Cp-Rings im Vergleich mit der $t\text{Bu}_3\text{PN}$ -Gruppe zu erklären ist.

Ti(1)-N(1)	185.2(2)	C(6)-C(7)	144.8(3)
Ti(1)-N(2)	184.7(2)	C(7)-C(8)	136.5(3)
N(1)-P(1)	158.1(2)	C(8)-C(9)	142.0(4)
N(2)-P(2)	157.6(2)	C(9)-C(10)	136.2(3)
Ti(1)-C(1)	243.0(2)	C(6)-C(10)	144.0(3)
Ti(1)-C(2)	244.0(2)		
Ti(1)-C(3)	242.6(2)		
Ti(1)-C(4)	241.9(2)		
Ti(1)-C(5)	244.4(2)	Ti(1)-N(1)-P(1)	175.58(10)
Ti(1)-C(6)	229.2(2)	Ti(1)-N(2)-P(2)	173.45(10)
C(1)-C(2)	138.4(3)	N(2)-Ti(1)-N(1)	109.73(7)
C(2)-C(3)	138.2(4)	N(1)-Ti(1)-C(6)	95.10(7)
C(3)-C(4)	139.8(4)	N(2)-Ti(1)-C(6)	100.07(7)
C(4)-C(5)	139.8(3)	Ti(1)-C(6)-C(10)	117.47(14)
C(1)-C(5)	137.7(3)	Ti(1)-C(6)-C(7)	105.35(13)

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel ($^\circ$) von **7**

Um **7** gezielt herzustellen wurden verschiedene Synthesewege verfolgt. Überraschenderweise war die Umsetzung von **5** mit Cyclopentadien bei Raumtemperatur erfolglos; **5** wurde vollständig zurückgewonnen. Bei höheren Temperaturen verläuft wohl die Dimerisierung des Cyclopentadiens schneller als die Reaktion mit **5**.

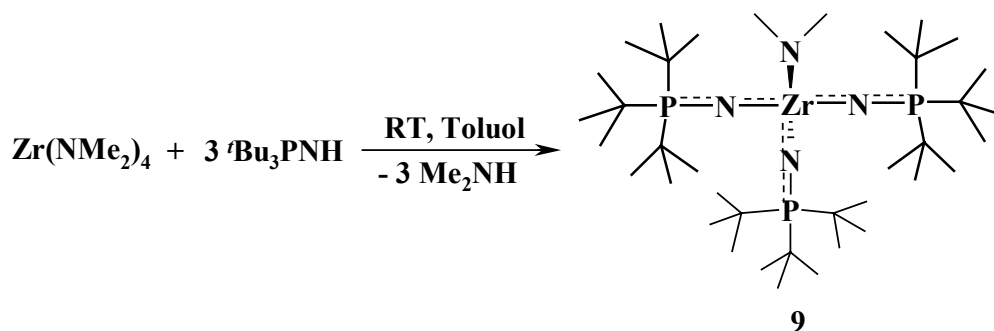
Die Reaktion des Chlorokomplexes $[(t\text{Bu}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2]$ mit NaCp bei Raumtemperatur in THF im Verhältnis 1:2 (analog zu [126]) führt auch nicht zu **7**, sondern zum Produkt der Monosubstitution **8**:



^{31}P -NMR-Daten zeigen, dass die beiden P-Atome in **8** äquivalent sind. Im ^1H -NMR-Spektrum wird im für Cp-Liganden charakteristischen Bereich ein Singulett beobachtet, was darauf hinweist, dass der Cp-Ring mit dem Metallzentrum η^5 -verbunden ist. Die Aufspaltung des Cp-Signals wurde auch bei tiefen Temperaturen (-80°C) nicht beobachtet.

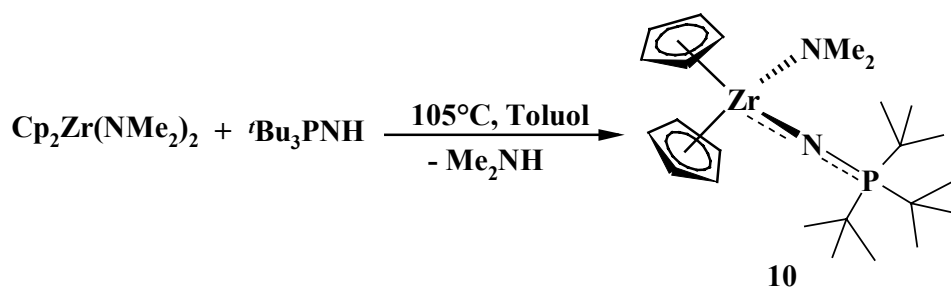
Im Massenspektrum von **8** (Elektronenstoß-Ionisationsmethode) werden Peaks der chlorhaltigen Fragmente beobachtet, was neben den Elementaranalysendaten ein Hinweis auf die Bildung von **8** und nicht von **7** ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, den zu **5** analogen Zirkoniumkomplex herzustellen. $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ zeigte aber eine andere Reaktivität gegenüber dem $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ als sein Titananalogon. Unabhängig vom Verhältnis der eingesetzten Edukte entsteht hier bereits bei Raumtemperatur das dreifachsubstituierte Produkt **9**, wobei das Erwärmen des Reaktionsgemisches zu keiner Änderung führt:



Interessanterweise gelang es der Arbeitsgruppe um *D.W. Stephan* ebenfalls nur den *tris*-Phosphoraniminato-Zirkoniumkomplex $[(^t\text{Bu}_3\text{PN})_3\text{ZrCl}]$ bei dem Umsatz von ZrCl_4 mit $^t\text{Bu}_3\text{PNLi}$ zu isolieren^[124].

Unsere Versuche, den Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ zu synthetisieren, führten nicht zum gewünschten Produkt. $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]$ reagiert nach 36 h / 105°C mit $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ lediglich zum monosubstituierten Produkt **10**:



NMR-spektroskopische Daten von **10** weisen keine Besonderheiten auf. Die beiden äquivalent erscheinenden Cp-Ringe sollen im η^5 -Koordinationsmodus gebunden sein.

Es ist also gelungen, einen neuen Weg zur Synthese von Phosphoraniminatokomplexen des Titans und Zirkoniums, einer wichtigen Klasse von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation, über direkte Metallierung mittels Metallamiden zu erarbeiten. Dieser Weg liefert die Zielverbindungen mit insgesamt besseren Ausbeuten als die Route von *D.W. Stephan* ^[12, 13]. Außerdem wurde in diesem Teil der Arbeit der bis-Cyclopentadienyl-bis-phosphoraniminatokomplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ **7** strukturell charakterisiert, der aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden zwei unterschiedlich mit Metallatom verbundene Cp-Ringe enthält. Die gezielte Synthese von **7** gelang aber bis heute noch nicht.

C. Phosphoraniminatokomplexe des Samariums und Yttriums

1. Kenntnisstand und Zielsetzung

Während Titanderivate von Iminophosphoranen schon seit Jahrzehnten bekannt sind (siehe **Kapitel B**), wurden die ersten Komplexe der dreiwertigen Seltenerdelemente mit anionischen P(V)-Imidliganden erst vor kurzem beschrieben^[132]. Das Interesse an den Phosphoraniminato-Komplexen der Lanthanide basiert auf der formalen ψ -Isolobalie des Bindungsmodus **A** (Abb. 10) mit den entsprechenden η^5 -C₅H₅-Komplexen^[8] und ihrer vergleichbaren katalytischen Aktivität in der ringöffnenden Polymerisationen von Lactonen^[15].

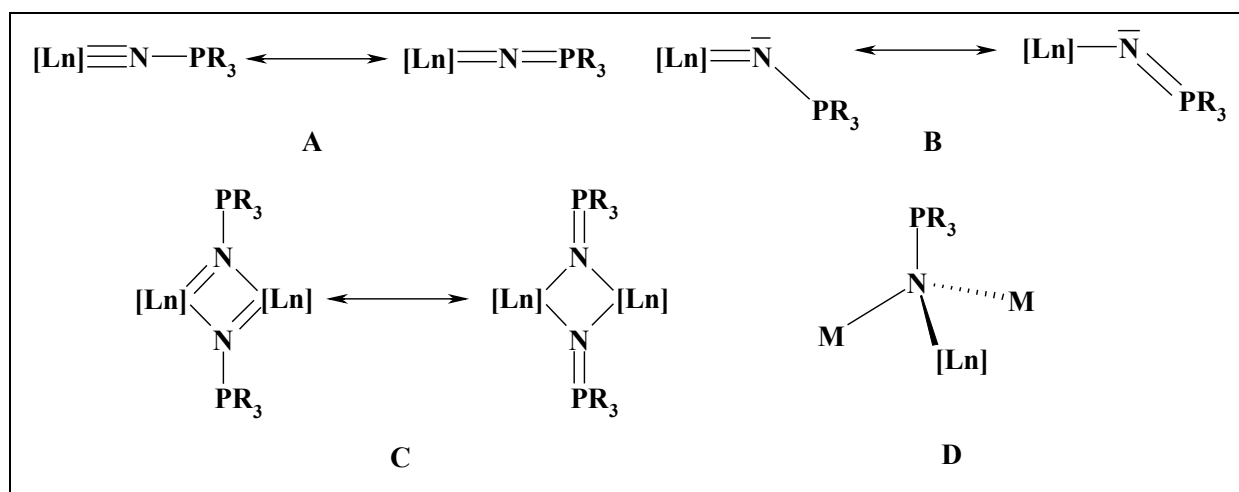
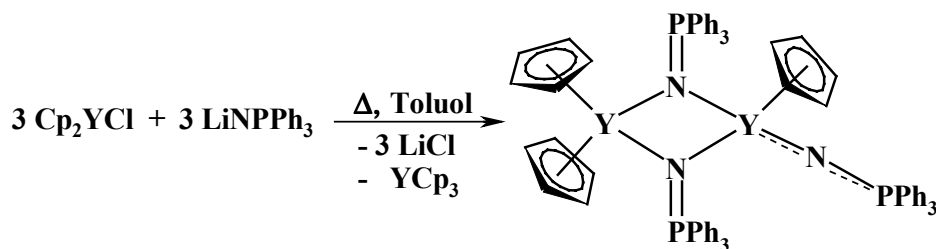


Abb. 10: Verschiedene Bindungsmodi bei Lanthanid-Phosphoraniminatokomplexen (Formalladungen wurden weggelassen).

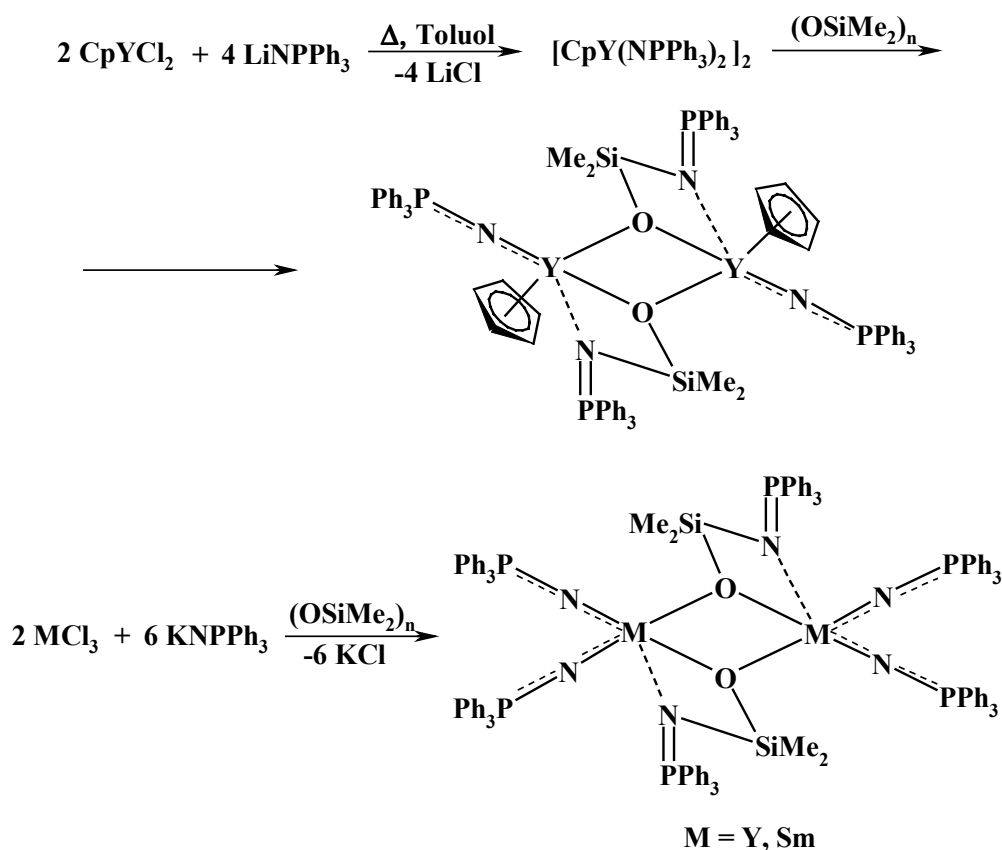
Unsere Kenntnisse über die Koordinationschemie der R_3PN -Seltenerdmetall-Komplexe beschränken sich auf die P-Phenyl-substituierten Vertreter. Seltenerdmetallhalogenide sind in der Regel nicht reaktiv genug, um mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ eine Metathese unter Abspaltung von Me_3SiCl einzugehen. Deshalb haben sich zwei andere Synthesestrategien zum Aufbau von $[\text{Ln}(\text{NPPh}_3)_x]$ bewährt: die Umsetzung der Halogenide LnX_3 mit Li-, Na- und K-Salzen MNPPh_3 oder aber die oxidative Addition von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NI}$ an die Metalle Ln. So entsteht z.B.

bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{YCl}]$ mit dem Lithiumsalz des tris-Phenyliminophosphorans ein dimerer heteroleptischer Komplex $[\text{Y}_2(\text{NPPh}_3)_3\text{Cp}_3]$ ^[11]:

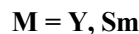


Die terminal gebundene R_3PN -Gruppe besitzt π -Anteile der Y-N Bindung. Der Winkel Y-N-P von $168.0(6)^\circ$ und ein auffällig kurzer Y-N-Abstand von $213.9(9) \text{ pm}$ sind Indikatoren dafür. Die Y-N-Bindungen der verbrückenden Liganden sind erwartungsgemäß deutlich verlängert: $227.8(10) \text{ pm}$, $230.8(10) \text{ pm}$, $231.7(10) \text{ pm}$, $230.3(9) \text{ pm}$ im Vergleich zu $222.4(6) \text{ pm}$ in $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[133]. Im IR-Spektrum sind die zwei Absorptionen der terminalen YNP-Einheiten zu erkennen, wobei die asymmetrische Valenzbande zum Dublett aufgespalten ist ($\nu_s 528 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} 1123$ und 1107 cm^{-1}). Die verbrückenden Liganden lassen sich durch die charakteristische Valenzschwingung $\nu(\text{P-N})$ bei 1013 cm^{-1} erkennen.

Die analogen Yttriumverbindungen mit sukzessiv reduzierter Anzahl der Cp-Liganden lassen sich in gleicher Weise herstellen ^[134], wobei allerdings ihre hohe Reaktivität gegenüber Silikonfett $(\text{OSiMe}_2)_n$ die Reindartellung erschwert.

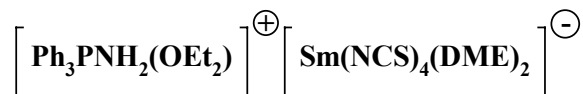


Die homoleptischen Phosphoraniminato-Komplexe des Samariums und Yttriums lassen sich durch Reaktionen von Metalltriflaten bzw. -chloriden mit NaNPPPh_3 darstellen ^[136].



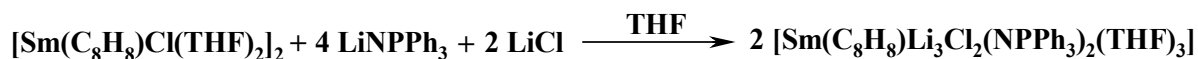
$[\text{Sm}(\text{NPPh}_3)_3]_2$ hat sich als Initiator der lebenden ringöffnenden Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton bewährt^[15], was das Interesse an dieser Klasse der Lanthanidverbindungen untermauert hat.

Bei dem Versuch Schwefelkohlenstoff in die Sm-N Bindung von $[\text{Sm}(\text{NPPh}_3)_3]_2$ zu insertieren, entsteht ein unerwartetes ionisches Produkt folgender Zusammensetzung ^[137]:



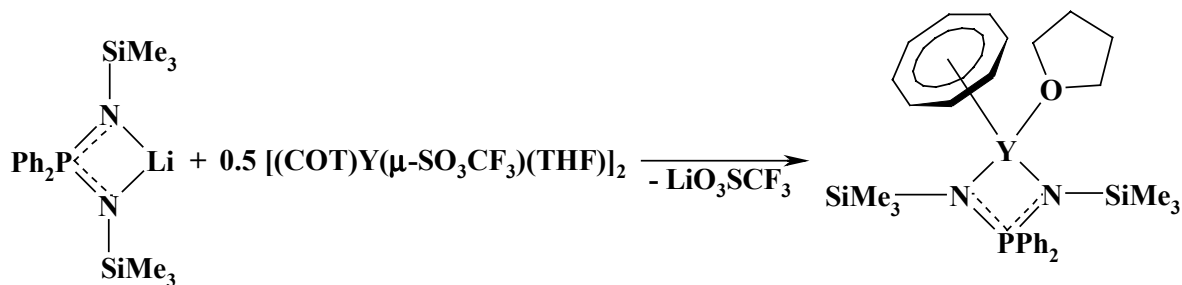
In der aufgeführten Struktur bestehen keine Kontakte zwischen Phosphoraniminato-Kation und Samariumion.

Solch eine Neigung zur Bildung von ionischen Spezies wurde bei Samarium-Phosphoraniminatoverbindungen schon früher beobachtet, z.B. bei der Umsetzung von Cyclooctatetraenyl-Samariumchlorid mit LiNPPh_3 . Das gebildete Produkt lässt sich als Addukt von zwei Äquivalenten LiNPPh_3 an $[(\text{COT})\text{Sm}(\text{NPPh}_3)(\text{THF})_2]$ betrachten ^[138]:

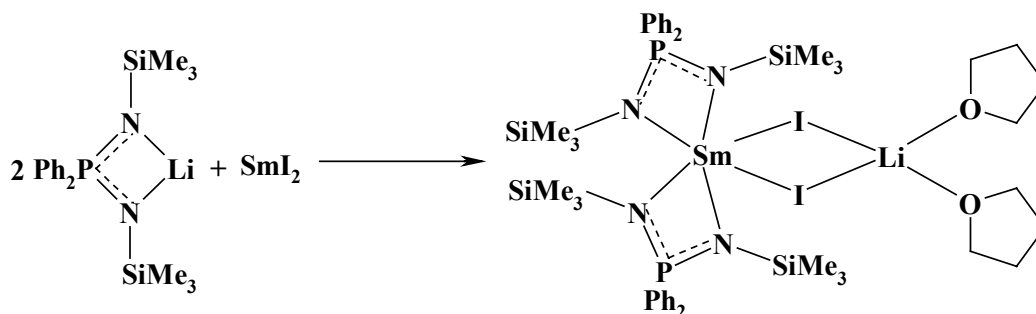


Letztere Verbindung ist bis jetzt das einzige Beispiel eines Samarium-Phosphoraniminatokomplexes mit einer μ_3 -verbrückenden R_3PN -Gruppe. Die Sm-N Bindungen betragen in diesem Cluster ohne direkte Metall-Metall-Bindungen 243.7(4) und 242.1(5) pm.

Die Chemie chelatisierender, anionischer Iminophosphorane ist ebenfalls untersucht ^[132]:



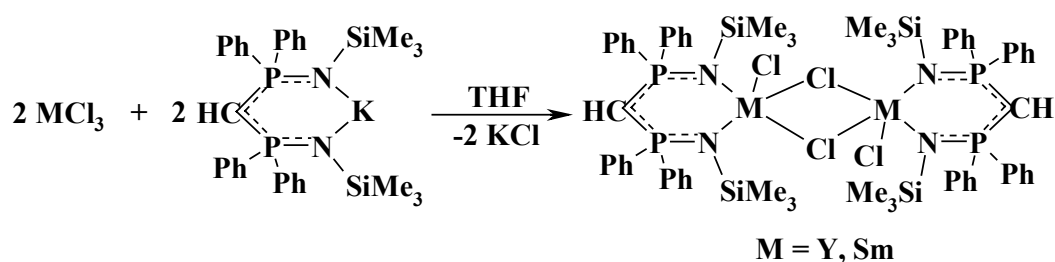
Wird das Lithiumsalz des P(V)-Chelatliganden mit SmI_2 im Verhältnis 1:2 umgesetzt, so entsteht als Folge einer Redox-Reaktion ein Sm(III) Komplex, in dem das Samariumatom durch Komplexierung von Lithiumiodid die formale Koordinationszahl 6 erreicht ^[139].



Phosphanylamido-Liganden wurden auch von der Arbeitsgruppe um *P.W. Roesky* für die Synthese der metalloorganischen Spezies eingesetzt ^[140].

**Abb. 11:** Resonanzformen des Phosphanylamids bzw. Iminophosphids

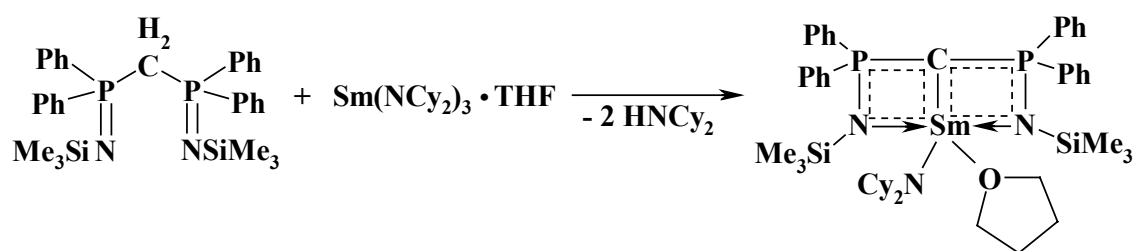
Neben den Phosphanylamiden, deren Anionen in einer der Resonanzformen als P-deprotonierte Iminophosphorane bezeichnet werden können^[141] (Abb. 11), hat diese Forschungsgruppe sich auch mit Chelatliganden befasst, die relativ lange Bindungen zum Metallzentrum ausbilden^[140]:



Die Liganden in diesen Komplexen sind mit dem Metallatom über schwache C-M Bindungen sowie über koordinative N-M-Bindungen verbunden (Y-N 233.5(3) sowie 235.7(3) pm, Sm-N 239.1(4) sowie 240.0(4) pm).

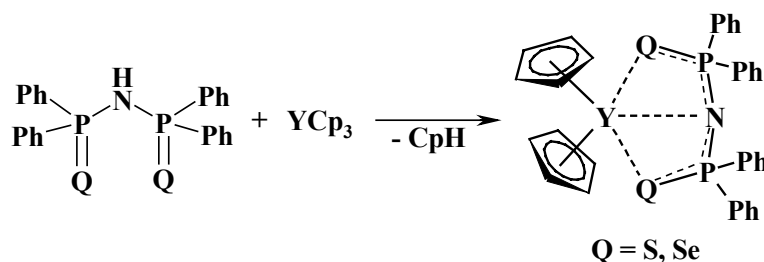
Bei der Umsetzung mit KNPh_2 lassen sich die Chloratome durch NPh_2 -Substituenten austauschen. Die gebildeten Amidokomplexe $[\{\text{HC}(\text{PPh}_2=\text{NSiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{NPh}_2)_2]$ haben dabei eine monomere Struktur. Die $\text{M}-\text{N}_{\text{Amid}}$ -Bindungen sind in der Yttriumverbindung etwas verlängert (225.0(3) pm und 227.8(3) pm für Y, vgl. mit 222.4(6) pm in $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[133]), die Bindungen $\text{M}-\text{N}_{\text{Phosphinimin}}$ bleiben praktisch unverändert (Y-N 234.8(2) sowie 236.4(3) pm). Zur Monomerisierung führt auch die Reaktion mit NaCp, bei der bis-Cyclopentadienylkomplexe entstehen^[142]. Auch hier können die langen M-N-Bindungen 253.7(2) und 252.0(2) pm für Yttrium, 255.5(2) pm und 254.0(2) pm für Samarium nur als relativ schwache koordinative Kontakte bezeichnet werden.

Interessant ist, dass die Reaktion von $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2=\text{NSiMe}_3)_2$ mit $[\text{Sm}(\text{NCy}_2)_3(\text{THF})]$ unter Abspaltung von zwei H-Atomen zu einem Komplex mit $\text{Sm}=\text{C}$ Bindung führt^[143]:

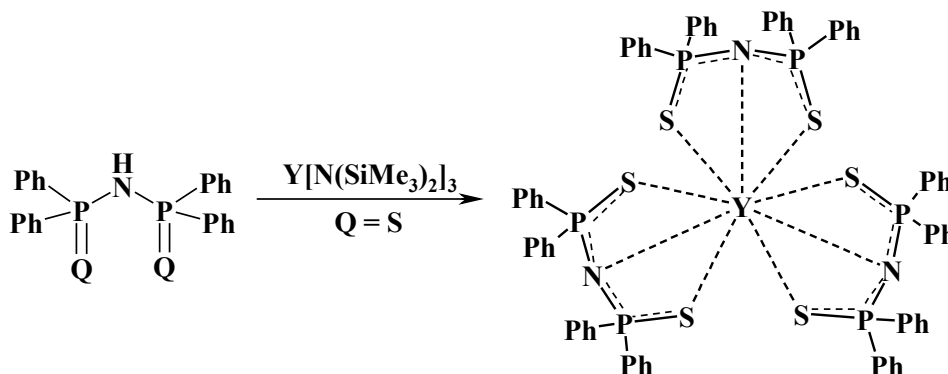


Die Kristallstrukturdaten haben hier gezeigt, dass die π -Elektronendichte in den Ringen delokalisiert ist, da die P-N-Bindungen verlängert und die endocyclischen P-C-Bindungen verkürzt sind. Die koordinativen Sm-N-Kontakte 244.9(4) bzw. 240.9(4) pm sind etwas kürzer als z.B. im dimeren Komplex $[\text{Sm}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{-NSiMe}_3)_2\}\text{Cl}_2]_2$ (siehe oben).

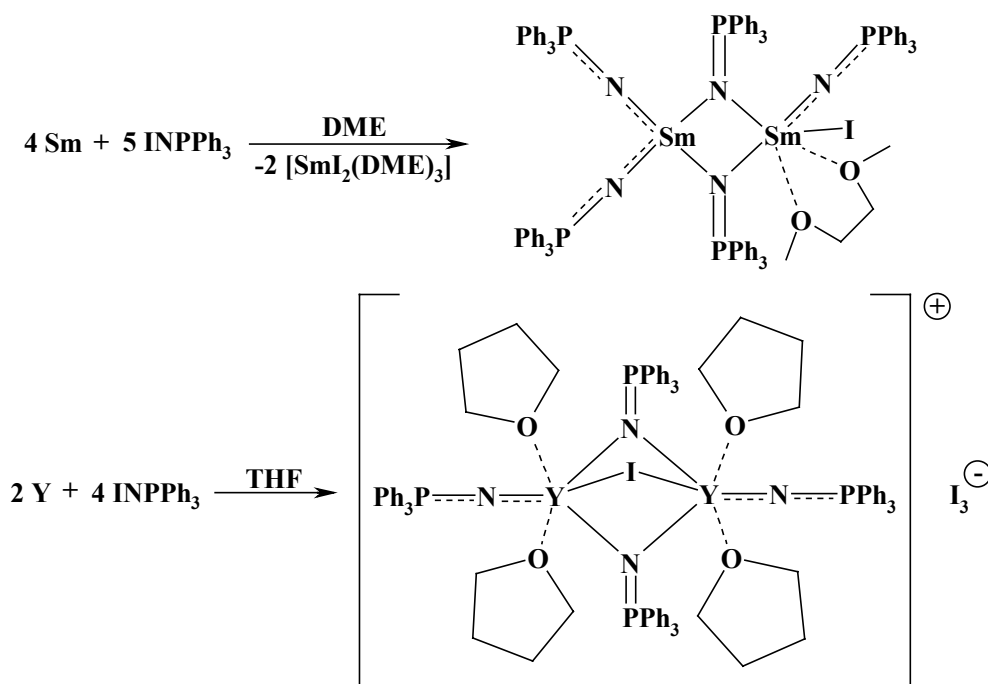
1999 berichteten *C.G. Pernin* und *J.A. Ibers* von der Synthese eines Yttrium-Komplexes, in dem der Ligand in einer der Resonanzformen ein koordiniertes Iminophosphoran mit stabilisierenden Wechselwirkungen zum Metallzentrum darstellt ^[144].



Die Abstände Y-N mit 243.1(3) pm (Q = S) und 244.9(5) pm (Q = Se) sind deutlich länger als Y-N 222.4(6) pm in $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[133]. In sterisch anspruchsvolleren Systemen werden die Kontakte Y-N mit 256.0(4) pm noch länger ^[145].



Von den bisher beschriebenen Herstellungswegen, die auf Metathese-Reaktionen der wasserfreien Metallchloride mit mit den Alkalimetall-Derivaten MNPR_3 (M = Li, Na, K), sowie auf der direkten Metallierung der Liganden durch Metallamide beruhen, unterscheidet sich die Methode der oxidativen Addition, die 1999 von *K. Dehnicke* beschrieben wurde. So reagieren metallisches Yttrium und Samarium mit INPPh_3 unter Bildung der Phosphoraniminato-Komplexe der dreiwertigen Spezies ^[146, 147].



Der Yttrium-Komplex enthält zwei terminale nahezu linear gebundene Ph_3PN -Gruppen mit Winkeln Y-N-P $171.7(5)^\circ$ bzw. $173.5(4)^\circ$ und mit kurzen Bindungen Y-N $214.4(7)$ pm bzw. $216.1(8)$ pm; vgl. $222.4(6)$ pm in $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[133]. Die Bindungen der verbrückenden Liganden zum Metallatom sind dagegen eher koordinative Kontakte ($234.1(7)$, $230.1(7)$, $234.5(7)$ und $230.8(7)$ pm), wobei die verbrückenden N-Atome sp^2 -hybridisiert zu betrachten sind.

In dem oben aufgeführten Samarium-Komplex ist der Aufbau des R_3PN -Gerüsts dem der Yttrium-Verbindung ähnlich: praktisch lineare terminale Liganden (Winkel Y-N-P $163.4(3)^\circ$, $165.7(4)^\circ$ und $174.4(3)^\circ$) mit kurzen Sm-N -Abständen ($221.3(5)$, $218.8(6)$ und $220.0(5)$ pm) unterscheiden sich von den nicht linearen verbrückenden Substituenten mit deutlich längeren Bindungen Sm-N ($238.2(4)$, $238.3(5)$, $237.7(5)$ und $239.0(4)$ pm).

Bemerkenswert ist, dass im ^{31}P -NMR-Spektrum des Samariumkomplexes die Signale wohl aufgrund des paramagnetischen Einflusses des Metallatoms auf einen relativ breiten Bereich verteilt sind. Nicht äquivalente Phosphoratome werden hier bei -48.5 ($(\text{I})\text{SmNP}$), -9.9 (Ph_3PN -verbrückend) und 16.4 (Ph_3PN -terminal) ppm beobachtet. Solch eine Breite an ^{31}P -Verschiebungen von Samarium-Phosphoraniminato-Komplexen wurde bereits früher beschrieben ^[139].

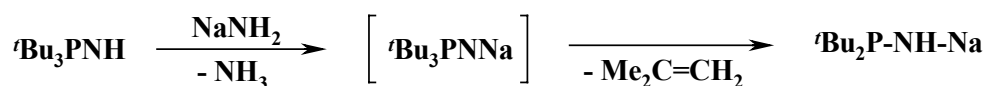
Drei verschiedene Absorptionsbanden sind auch im IR-Spektrum im typischen Bereich der PN -Valenzschwingungen von Phosphoraniminato-Komplexen zu erkennen (1167 , 1180 , 1190 cm^{-1}).

Während der Reaktivitätsuntersuchungen des Samariumkomplexes hat sich herausgestellt, dass er für die Initiierung der lebenden ROP von Lactonen gut geeignet ist, wobei das Polymer eine relativ enge Molekularmassenverteilung besitzt ^[15].

Wie die jüngsten Arbeiten gezeigt haben, besitzen Phosphoraniminatokomplexe der Seltenerdelemente, vor allem des Yttriums und Samariums, anwendungstechnisches Interesse in der Katalyse. Da Verbindungen mit der ^tBu₃PN-Gruppierung bisher unbekannt sind, wurde in der vorliegenden Arbeit ihre Synthese und Untersuchung der katalytischen Aktivität in der ROP von ϵ -Caprolacton angestrebt.

2. Diskussion der Ergebnisse

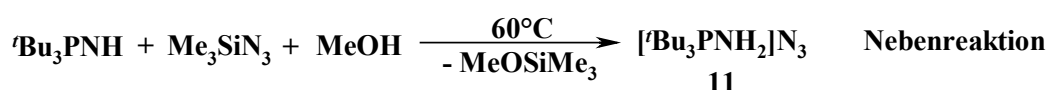
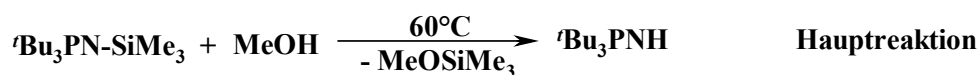
Da bereits bekannt war, dass die Anwesenheit von Lithiumionen oft zu unerwünschten Addukten in der Lanthanidchemie führen kann ^[138-140], wurde als erstes der Versuch der Darstellung des Natriumsalzes des tris-*Tert*-butyliminophosphorans unternommen. Es hat sich allerdings ergeben, dass bei der Umsetzung von ^tBu₃PNH mit Natriumamid in Toluol bis 60°C keine Reaktion stattfindet. Bei höheren Temperaturen wurde durch ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle eine Änderung festgestellt, die jedoch auf die Bildung einer P(III)-Spezies hinweist. Dies wurde durch den Vergleich des ³¹P-NMR-Spektrums der Reaktionslösung mit NMR-Daten der bekannten metallierten Phosphanylamide nachgewiesen: ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle ergibt ein Signal $\delta_P = 81.5$, was den Literaturdaten $\delta_P = 98.9$ für $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-NH-TiCl}_2\text{Cp}]$ ^[25c] und $\delta_P = 74.5$ für ^tBu₂NP-NH-K ^[148] ähnlich ist. Das Signal des P-Atoms von ^tBu₃PNLi erscheint jedoch je nach Lösungsmittel im Bereich von –5 bis 25 ppm (unseren Kenntnissen nach werden die Phosphoraniminatoverbindungen in ³¹P-NMR-Spektren generell im Bereich <60 ppm beobachtet). Die Bildung einer P(III)-Spezies würde bedeuten, dass das Produkt bei diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil ist und sich unter reduktiver Abspaltung von Isobuten zersetzt, was im Falle seines phenylsubstituierten Analogons nicht möglich ist:



Solch einen Verlauf der Reaktion bestätigen auch Literaturangaben ^[148], die Instabilität des tris-*Tert*-butylphosphoraniminatokaliums bei –70°C in flüssigem Ammoniak beschreiben.

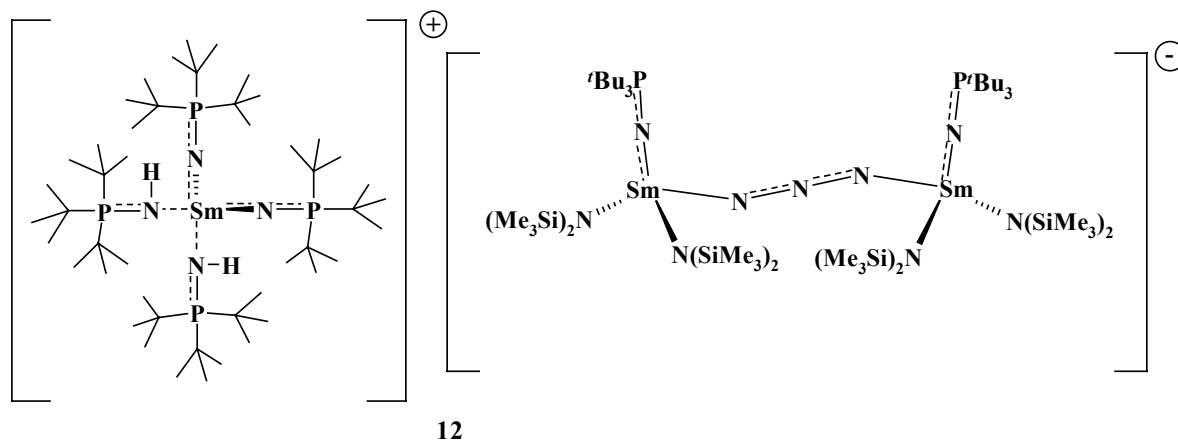
Da der Metatheseweg über die Alkalimetallsalze des tris-*Tert*-butyliminophosphorans sich als nicht gangbar erwiesen hat, sollte als Alternative die direkte Metallierung des Liganden ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ mit Metallamiden $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sm}$) untersucht werden.

Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Ligandvorstufe ${}^t\text{Bu}_3\text{PN-SiMe}_3$ immer ein Teil des Eduktes $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ enthält, wenn sie vor der Methanolyse nicht sublimativ gereinigt wird. Diese Verunreinigung führt aber zum Nebenprodukt $[{}^t\text{Bu}_3\text{PNH}_2]\text{N}_3$:



Der Ligand ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ kann von dem Ammoniumsalz **11** durch Sublimation nicht abgetrennt werden. Die Abtrennung gelingt aber durch die Extraktion mit heißen Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln und anschließende Kristallisation bei -80°C (siehe auch **Kapitel B**).

Dieser Umstand führte dazu, dass es in einem ersten Experiment infolge einer Verunreinigung von $[{}^t\text{Bu}_3\text{PNH}_2]\text{N}_3$ zu einer unerwünschten Reaktion kam, bei der das Azidion beteiligt war. Bei der Umsetzung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit verunreinigtem ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ bei 60°C entsteht das ionische Produkt **12**:



Die Struktur von **12** wurde durch Kristallstrukturanalyse ermittelt. Einkristalle von **12** wurden in Form farbloser Prismen bei -30°C aus Toluol erhalten. **12** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{C}2/c$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **12** im Kristall ist in Abb. 12 (Kation) und Abb. 13 (Anion) dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabellen 7 und 8 zusammengefasst.

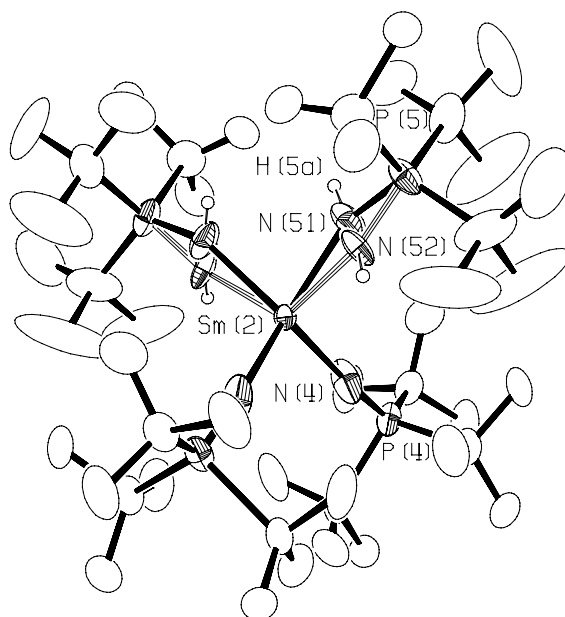


Abb. 12: Molekülstruktur des Kations $[(t\text{-Bu}_3\text{PN})_2\text{Sm}(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)_2]^+$ von **12** im Kristall

Das Kation besitzt kristallographisch bedingt C_2 -Symmetrie. Das Samariumatom ist von vier $t\text{-Bu}_3\text{PN}$ -Liganden umgeben und besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordination. Zwei Liganden sind am Stickstoffatom protoniert. Das Stickstoffatom N(5) ist fehlgeordnet und wurde mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf den Positionen N(51) und N(52) verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden an N(51) und N(52) berechnet. Grundlage hierfür sind die kleineren Winkel $\text{P}(5)\text{-N}(51)\text{-Sm}(2)$ $154.7(2)^\circ$ bzw. $\text{P}(5)\text{-N}(51)\text{-Sm}(2)$ $155.1(1)^\circ$ im Vergleich zu $\text{P}(4)\text{-N}(4)\text{-Sm}(2)$ 176.5° .

Sm(2)-N(4)	224.7(4)	N(4)-Sm(2)-N(4)#1	105.5(3)
Sm(2)-N(51)	227.9(8)	N(4)-Sm(2)-N(51)	117.8(6)
Sm(2)-N(52)	230.2(8)	N(51)-Sm(2)-N(51)#1	88.4(11)
N(4)-P(4)	154.0(4)	N(4)-Sm(2)-N(52)	99.9(4)
N(51)-P(5)	160.2(10)	N(52)-Sm(2)-N(52)#1	123.6(10)
N(52)-P(5)	157.6(9)	P(4)-N(4)-Sm(2)	176.5(3)
		P(5)-N(51)-Sm(2)	154.7(2)
		P(5)-N(52)-Sm(2)	155.1(11)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel ($^\circ$) des Kations von **12**

Bemerkenswert ist, dass obwohl im Kation zwei verschiedene Bindungsarten vorhanden sind, der Unterschied zwischen Sm-N und $\text{Sm}\cdots\text{NH}$ Bindungen relativ gering ist: $\text{Sm}(2)\text{-N}(4)$ 224.7(4) pm, $\text{Sm}(2)\text{-N}(51)$ 227.9(8) pm und $\text{Sm}(2)\text{-N}(52)$ 230.2(8) pm). Die Sm-N Abstände sind somit etwas länger als die Bindung zwischen Samarium und terminal gebundenen Ph_3PN -Liganden in $[\text{Sm}_2\text{I}(\text{NPPH}_3)_5(\text{DME})]$ (Durchschnittswert Sm-N 220.0 pm ^[146]); sie entsprechen einer Einfachbindung Sm-N : vgl. mit 229.3(7) pm in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (siehe

Strukturanalyse unten). Die P-N Abstände passen gut in den für PN-Doppelbindungen typischen Bereich von 150-164 pm^[149]: P(4)-N(4) 154.0(4) pm, P(5)-N(51) 160.2(10) pm, P(5)-N(52) 157.6(9) pm.

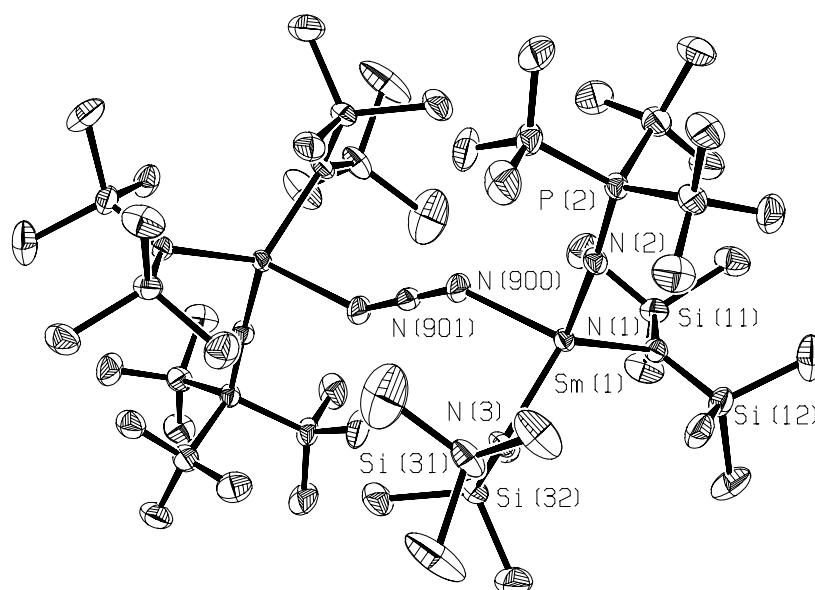


Abb. 13: Molekülstruktur des Anions $[\{\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{NP}'\text{Bu}_3)\}_2(\mu\text{-N}_3)]^-$ von **12** im Kristall

Das Anion besitzt mit N(901) ein Inversionszentrum. Jedes der beiden Samariumatome ist von zwei N-Atomen der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppen, einem N-Atom der Phosphoraniminatogruppierung und je einem N-Atom eines verbrückenden Azidliganden umgeben. Die Samariumatome besitzen somit eine verzerrt tetraedrische Koordination. Das Azid-Anion bildet mit seinen beiden End-Stickstoffatomen eine symmetrische Brücke zwischen den Samariumatomen. Die N-N-Abstände des Azidions betragen 117.2(3) pm und sind somit analog zu denen des vergleichbaren literaturbekannten Anions $[(\text{Cp}_3\text{Sm})_2(\mu\text{-N}_3)]^-$ (117(2) pm^[150]). Die N_3 -Einheit ist hier mit dem Winkel N(900)-N(901)-N(902)#1 linear: Vgl. mit 176.2° in [150].

Die $\text{Sm-N}_{\text{Azid}}$ -Abstände mit 241.8(3) pm sind im Anion von **12** etwas kürzer als die in $[(\text{Cp}_3\text{Sm})_2(\mu\text{-N}_3)]^-$ (248(2) pm) und nehmen eine Mittelstellung zwischen der Sm-N σ -Bindung 229.3(7) pm in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und der dativen Bindung Sm-N 253(1) pm in $[\text{Cp}_3\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CN})]$ ^[152] ein. Interessanterweise nehmen in $[(\text{Cp}_3\text{Sm})_2(\mu\text{-N}_3)]^-$ die Metallatome „syn“-Positionen zu den Endatomen des N_3 -Fragments ein, die Samariumatome in der hier beschriebenen Verbindung besitzen die „anti“-Positionen.

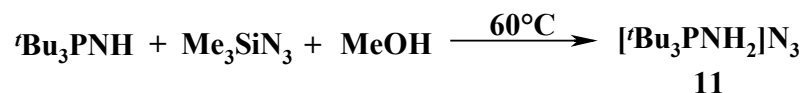
Die $\text{Sm-N}_{\text{Amid}}$ -Bindungen 235.1(3) bzw. 236.4(3) pm sind im Vergleich zu $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (229.3(7) pm) etwas verlängert, wohingegen die $\text{Sm-N}_{\text{Phosphimimin}}$ -Bindungen mit 216.2(3) pm

wesentlich kürzer und vergleichbar dem Sm-N Bindungsabstand 218.8(6) pm) in $[\text{Sm}_2\text{I}(\text{NPPh}_3)_5(\text{DME})]$ ^[146] sind (bis jetzt sind keine Beispiele einer Sm=N Doppelbindung eines terminalen Imidokomplexes bekannt). Die Sm-N-P-Baugruppe ist mit 162.8(2)° beinahe linear.

Sm(1)-N(1)	235.1(3)	Sm(1)-N(2)-P(2)	162.8(2)
Sm(1)-N(2)	216.2(3)	N(900)-N(901)-N(900)#2	179.99(2)
Sm(1)-N(3)	236.4(3)	N(901)-N(900)-Sm(1)	144.5(2)
Sm(1)-N(900)	241.8(3)	N(1)-Sm(1)-N(2)	108.76(11)
N(900)-N(901)	117.2(3)	N(2)-Sm(1)-N(3)	118.19(12)
P(2)-N(2)	155.3(3)	N(1)-Sm(1)-N(3)	119.13(11)
N(1)-Si(11)	169.9(3)	N(1)-Sm(1)-N(900)	115.76(12)
N(1)-Si(12)	168.5(3)	N(2)-Sm(1)-N(900)	100.74(12)
N(3)-Si(31)	169.4(4)	N(3)-Sm(1)-N(900)	91.81(12)
N(3)-Si(32)	170.3(3)	Sm(1)-N(1)-Si(11)	123.6(2)
		Sm(1)-N(1)-Si(12)	109.8(2)
		Sm(1)-N(3)-Si(31)	121.8(2)
		Sm(1)-N(3)-Si(32)	113.3(2)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) des Anions von **12**

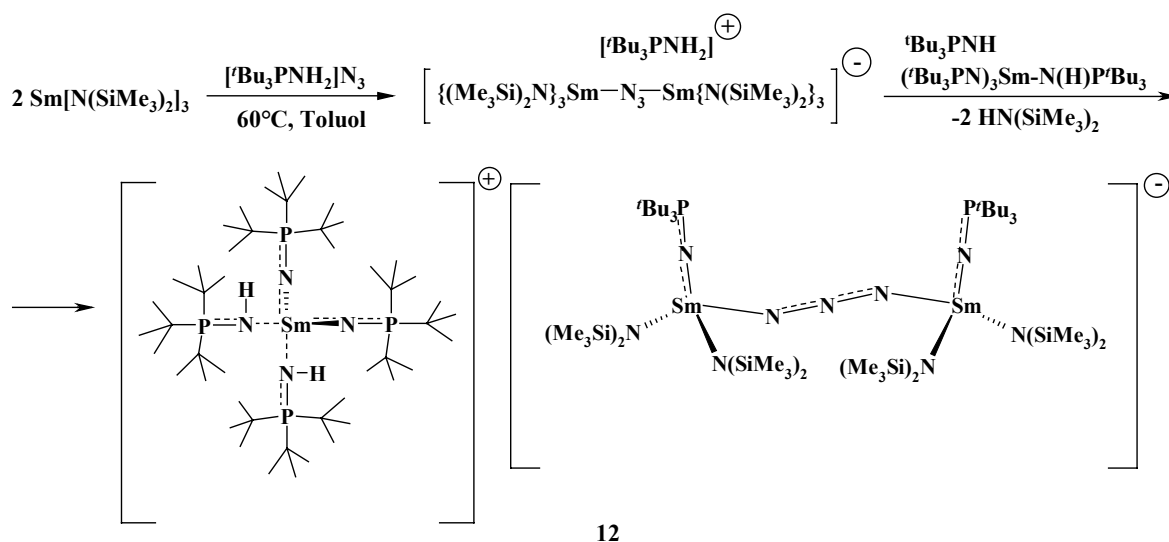
Um **12** gezielt herzustellen, wurde das bis jetzt nicht beschriebene Ammoniumsalz $[\text{tBu}_3\text{PNH}_2]\text{N}_3$ **11** über die folgende Reaktion hergestellt:



11 wurde als weißes Pulver, unlöslich in Toluol und THF, und gut löslich in Methanol, isoliert. Im ^{31}P -NMR Spektrum erscheint das Signal von **11** bei 74.6 ppm, was sich deutlich von dem seines phenylsubstituierten Analogons unterscheidet (35.5 ppm ^[151]). Die im IR-Spektrum von **11** beobachteten charakteristischen Valenzschwingungen $\nu(\text{NH})$ 3310 m, 3170 s br; $\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)$ 2027 vs, 2010 vs; $\nu(\text{P}=\text{N})$ 955 m cm^{-1}) stimmen mit Daten für $[\text{Ph}_3\text{PNH}_2]\text{N}_3$ $\nu(\text{NH})$ 3000 s br, 2850 m br; $\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)$ 2010 vs; $\nu(\text{P}=\text{N})$ 987 m cm^{-1} ^[151] gut überein.

Hochreines tBu_3PNH erhält man durch die Extraktion des bei der Umsetzung von $\text{tBu}_3\text{PN-SiMe}_3$ mit MeOH entstandenen Produktes mit Hexan. Das Iminophosphoran fällt aus der Lösung bei -80°C aus.

Um **12** gezielt herzustellen, wurde das vermutete Intermediat $[\text{tBu}_3\text{PNH}_2]^+[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_3\text{Sm}\}_2(\mu\text{-N}_3)]^-$ durch Reaktion von **11** mit $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ im Verhältnis 1:2 *in situ* erzeugt und mit stöchiometrisch benötigten Mengen tBu_3PNH und $[(\text{tBu}_3\text{PN})_3\text{Sm}(\text{NHPtBu}_3)]$ **15** (siehe unten) versetzt.



Das entstandene Produkt **12** weist trotz seines ionischen Charakters eine erstaunlich gute Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen auf. Die IR-Daten des Produktes weisen die charakteristischen Valenzbanden $\nu(\text{NH})$ bei 2989, $\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)$ bei 2128, $\nu(\text{PN})$ bei 1101 und 1065 für tBu_3PN -Substituenten im Kation und Anion, sowie $\nu(\text{PN})$ 932 cm^{-1} für tBu_3PNH -Gruppierung im Kation auf, wobei die genauere Zuordnung der letzten drei Signale schwierig ist. Außerdem zeigen die ^1H -NMR-Daten drei Signale bei 0.28 (Singulett, Methylgruppen der SiMe_3 -Substituenten), bei 2.00 ein breites Singulett der Methylgruppen der *tert*-Butyl-Substituenten im Kation und bei 3.21 ppm ein Singulett der Methylgruppen der tBu_3PN -Einheiten im Anion im Verhältnis 72:108:54, was der Verteilung der Wasserstoffatome in **12** entspricht. Bemerkenswert ist die überraschend große Entschirmung der Protonensignale der tBu_3PN -Substituenten im Anion ($\delta_{\text{H}} = 3.21$), was anscheinend eine Folge der Samarium-Azid-Wechselwirkung ist. Trotz des paramagnetischen Einflusses des Samariumatoms sind im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes drei verbreiterte Signale erkennbar; die bei -0.4 und 2.5 ppm sind den P-Atomen der protonierten und deprotonierten tBu_3PN -Gruppierungen zuzuordnen, während das dritte Signal ($\delta_{\text{H}} = 49.8$) dem Neutralliganden tBu_3PNH entspricht (vgl. mit 57.6 ppm im freien Liganden tBu_3PNH).

Zur Untersuchung des Bildungsmechanismus von **12** wurden Versuche zur Isolierung des Intermediats $[\text{tBu}_3\text{PNH}_2]^+[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_3\text{Sm}\}_2(\mu\text{-N}_3)]^-$ unternommen, die allerdings gescheitert sind. Nach der Kristallisation aus Toluol bei -30°C wurden Einkristalle des Eduktes $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in Form farbloser Prismen erhalten. Da dessen Struktur noch nicht bekannt war, ist zu Vergleichszwecken das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse in Abb. 14 und in Tabelle 9 dargestellt.

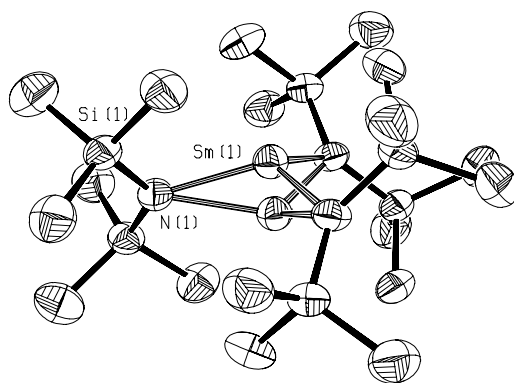


Abb. 14: Molekülstruktur von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ im Kristall

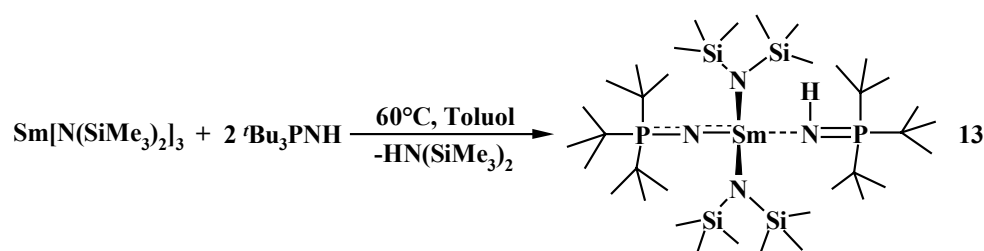
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ mit $Z=2$. Die Verbindung ist isotyp mit dem literaturbekannten $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[133]. Das Molekül $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ besitzt kristallographisch bedingt eine Spiegelebene definiert durch die Atome N(1), N(1)#5 und N(1)#6. Das Samariumatom liegt auf einer dreizähligen Achse zu gleicher Wahrscheinlichkeit auf symmetrieäquivalenten Positionen über- und unterhalb der Spiegelebene. Es ist von drei Stickstoffatomen der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen trigonal-pyramidal umgeben.

Sm(1)-N(1)	229.3(7)	Sm(1)-N(1)-Si(1)	106.84(18)
N(1)-Si(1)	170.9(4)	Sm(1)-N(1)-Sm(1)#5	25.98(9)
Sm(1)-Sm(1)#5	103.1(2)	N(1)-Sm(1)-N(1)#6	115.10(3)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$

Nach der Untersuchung des unerwarteten Produktes wurden die Studien der Lanthanid-Phosphoraniminatokomplexe weitergeführt.

Bei der Umsetzung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit $t\text{Bu}_3\text{PNH}$ in Toluol bei 60°C findet eine Monosubstitution statt, wobei das zweite Äquivalent des Iminophosphorans als Lewis-Base fungiert und einen koordinativen Kontakt zum Metallzentrum ausbildet. Die Abspaltung des zweiten Äquivalents $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ist selbst nach 15-stündigem Rühren in Toluol bei 60°C nicht beobachtbar. Interessanterweise spielt das Eduktverhältnis bei dieser Reaktion keine Rolle, sowohl 1:1- als auch 1:3-Umsetzungen führen bei diesen Reaktionsbedingungen zum Komplex $[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **13** nebst unumgesetzten Edukten.



Im IR-Spektrum von **13** erscheinen die charakteristischen Valenzbanden in erwarteten Bereichen: $\nu(\text{NH})$ 2296 w und $\nu_{\text{asym}}(\text{P-N-Sm})$ 1099 s cm^{-1} . Die Bande des koordinierten Iminophosphorans ist im Vergleich zum Signal der Phosphoraniminato-Gruppe etwas stärker kurzweilig verschoben und beträgt 1123 cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum sind drei Singulets zu erkennen. Die beiden $^t\text{Bu}_3\text{PN}$ -Gruppen erscheinen gemeinsam als ein verbreitertes Singulett ($\delta_{\text{H}} = 2.59$). Der Peak des stickstoffgebundenen H-Atomes bei 3.62 ppm ist ebenso verbreitert. ^{31}P -NMR-Daten weisen zwei verbreiterte Signale gleicher Intensität auf, wobei die chemische Verschiebung der protonierten Spezies ($\delta_{\text{P}} = 62.5$) im Bereich der des freien Liganden auftritt ($\delta_{\text{P}} = 57.6$).

Die Konstitution von **13** wurde durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Pentan bei -30° in Form farbloser Rhomben erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit $Z = 8$. Die Molekülstruktur von **13** im Kristall ist in Abb. 15 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

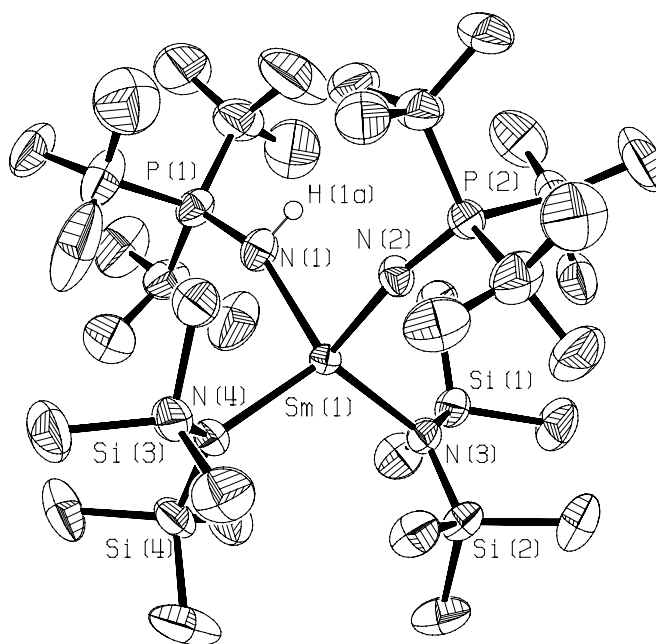


Abb. 15: Molekülstruktur von $[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **13** im Kristall

Das Samariumatom ist tetraedrisch von zwei N-Atomen der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen, einem N-Atom der Phosphoraniminato-Liganden und einem N-Atom des koordinierten Liganden $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ umgeben. Die Position des Wasserstoffatoms wurde berechnet.

Die $\text{Sm}(1)\text{-N}(2)$ Bindung ist mit 218.7(2) pm etwas kürzer als eine $\text{Sm-N-}\sigma$ -Bindung 229.3(7) pm in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und enthält somit einen gewissen π -Bindungsanteil (vgl. auch mit \varnothing Sm-N für terminal gebundene Phosphoraniminato-Liganden 220.0 pm in

[Sm₂I(NPPh₃)₅(DME)]^[146]. Die Wechselwirkung des koordinierten Liganden mit dem Metallatom ist mit 243.9(2) pm dagegen wesentlich schwächer und ist vergleichbar mit der dativen Sm-N-Bindung 253(1) pm in [Cp₃Sm(CH₃CN)]^[152]. Der unterschiedliche Grad der Wechselwirkung der Phosphoraniminato-Einheiten mit dem Samariumatom ist auch an den Sm-N-P-Winkeln zu erkennen. Während der nicht protonierte Ligand mit Sm(1)-N(2)-P(2) 167.95(14)° fast linear ist, beträgt der Winkel Sm(1)-N(1)-P(1) nur 158.46(15)°. Noch charakteristischer ist der Unterschied in den Bindungslängen Sm(1)-N(1) 243.9(2) und Sm(1)-N(2) 218.7(2) pm. Die P-N-Bindungen liegen in beiden Fällen im Bereich von P-N-Doppelbindungen (P(1)-N(1) 160.2(2), P(2)-N(2) 156.8(2) pm). Die Bindungen Sm-N_{Amid} (Sm(1)-N(3) 234.8(2), Sm(1)-N(4) 237.2(2) pm) sind in **13** im Vergleich zu [Sm{N(SiMe₃)₂}₃] (229.3(7) pm, siehe oben) etwas verlängert.

Sm(1)-N(1)	2.439(2)	P(1)-N(1)-Sm(1)	158.46(15)
Sm(1)-N(2)	2.187(2)	P(2)-N(2)-Sm(1)	167.95(14)
Sm(1)-N(3)	2.348(2)	Si(1)-N(3)-Sm(1)	120.60(11)
Sm(1)-N(4)	2.372(2)	Si(2)-N(3)-Sm(1)	116.81(11)
P(1)-N(1)	1.602(2)	Si(3)-N(4)-Sm(1)	119.49(11)
P(2)-N(2)	1.568(2)	Si(4)-N(4)-Sm(1)	119.58(12)
Si(1)-N(3)	1.712(2)	N(2)-Sm(1)-N(3)	104.59(8)
Si(2)-N(3)	1.711(2)	N(2)-Sm(1)-N(4)	117.58(8)
Si(3)-N(4)	1.720(2)	N(2)-Sm(1)-N(1)	94.72(8)
Si(4)-N(4)	1.702(2)	N(3)-Sm(1)-N(4)	115.41(8)
		N(3)-Sm(1)-N(1)	120.05(8)
		N(4)-Sm(1)-N(1)	103.37(8)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von [Sm(NP^tBu₃)(NHP^tBu₃){N(SiMe₃)₂}₂] **13**

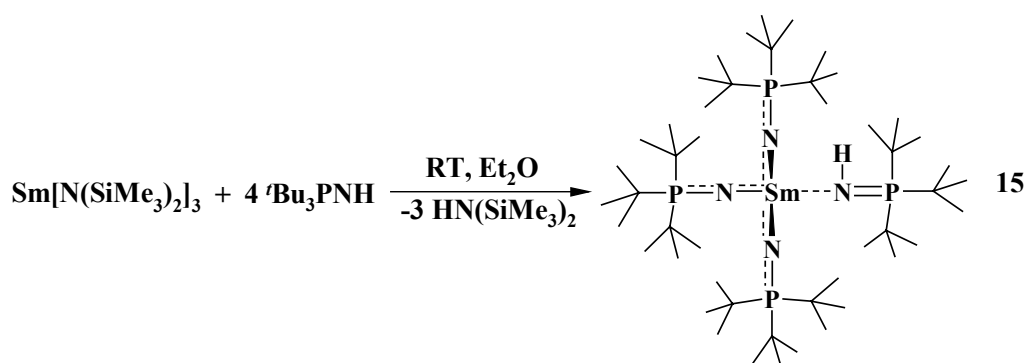
Das Yttrium-Analogon [Y(NP^tBu₃)(NHP^tBu₃){N(SiMe₃)₂}₂] **14** wurde aus [Y{N(SiMe₃)₂}₃] und ^tBu₃PNH auf die gleiche Weise hergestellt. Das IR-Spektrum von **14** ist dem der analogen Sm-Verbindung **13** sehr ähnlich: ν(NH) erscheint bei 2992 cm⁻¹, ν(P=N) bzw. ν_{asym}(P-N-Sm) sind bei 1188 und 1134 cm⁻¹ erkennbar. Die Valenzschwingung ν_{sym}(P-N-Sm) konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten von **14** weisen im Vergleich zu denen des analogen Komplexes **13** keine Unterschiede auf. Alle H-Atome der *tert*-Butylgruppen erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum von **14** als ein verbreitertes Singulett bei 1.39 ppm, wobei der Protonenpeak des N-gebundenen Wasserstoffatoms nicht beobachtet wird. Im ³¹P-NMR Spektrum wurden zwei Phosphorsignale beobachtet, wobei beide aufgrund des NMR-aktiven Kerns ⁸⁹Y (natürliche Häufigkeit 99.9%, I = ½^[156]) als Dubletts erscheinen. Bemerkenswert ist, dass die P-Signale unterschiedliche Kopplungskonstanten ²J_{P-Y} aufweisen: Das

Phosphoratom des protonierten Iminophosphorans hat eine deutlich kleinere Kopplungskonstante ($^2J_{\text{P-Y}} = 10.3 \text{ Hz}$) als das des $^t\text{Bu}_3\text{PN}$ -Liganden ($^2J_{\text{P-Y}} = 43.1 \text{ Hz}$).

Der Komplex **14** zeigt eine größere Labilität als sein Sm-Analogon **13**. Schon in Toluol wurde die weitere NMR-spektroskopisch nachgewiesene Substitution am Yttriumatom beobachtet, die zum Komplex **16** führt (siehe unten).

Der Lösungsmittelwechsel spielt bei den Reaktionen von $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Y}$) mit $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ eine bedeutende Rolle. Wird nun $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ mit $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in Et_2O umgesetzt, bildet sich bereits bei Raumtemperatur, wiederum unabhängig vom Verhältnis, der Komplex **15**, in dem das Metallatom mit drei Phosphoraniminato-Gruppen und einem koordinierten Molekül von $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ verbunden ist.



Verbindung **15** ist ein weißes in Pentan lösliches Pulver, aus dem Einkristalle in Form farbloser Platten erhalten wurden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Ia\bar{b}m$ mit $Z = 8$. Die Molekülstruktur von **15** im Kristall ist in Abb. 16 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

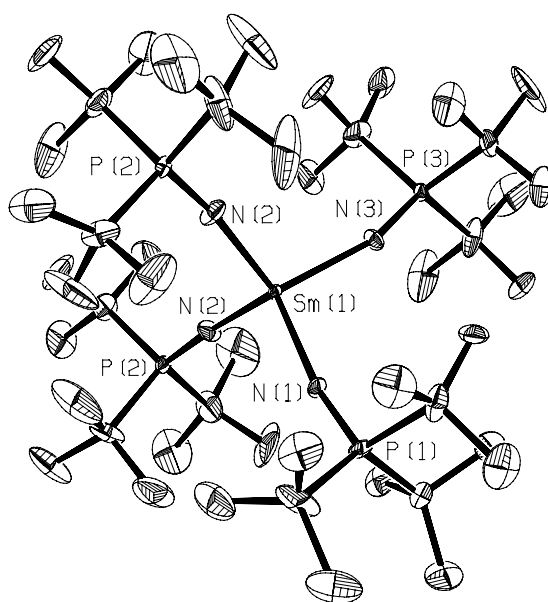


Abb. 16: Molekülstruktur von $[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$ **15** im Kristall

Das Molekül besitzt kristallographisch bedingt eine Spiegelebene definiert durch Atome Sm(1), N(1) und N(3). Somit sind die beiden N(2)-P(2) Liganden symmetrieabhängig. Im Kristall von **15** bilden die vier Liganden eine verzerrt tetraedrische Umgebung für das Samariumatom. Aus chemischer Sicht sollte einer davon der protonierte Ligand sein. Die Position des N-gebundenen Wasserstoffatoms konnte jedoch mittels kristallographischer Messung nicht gefunden werden.

Überraschenderweise sind alle Sm-N-Bindungen äquivalent innerhalb von 3σ (Durchschnittswert Sm-N 225.3 pm), wobei zwei davon etwas kürzer sind (223.2(8) pm) als die anderen (227.0(8) und 227.6(10) pm). Diese Situation ist ähnlich den Bindungsverhältnissen im Anion von **12**. Da durch die Bindungslängen Sm-N die H-Position nicht eindeutig identifiziert werden kann, wurden zu diesem Zweck die Sm-N-P-Winkel herangezogen. Einer davon unterscheidet sich deutlich von den anderen: Sm(1)-N(3)-P(3) beträgt $162.6(7)^\circ$, während die drei anderen fast um 10° größer sind (Sm(1)-N(1)-P(1) $169.4(6)^\circ$ bzw. zwei symmetrieabhängige Winkel Sm(1)-N(2)-P(2) $170.8(6)^\circ$). Deshalb vermuten wir, dass das N(3)-Atom vorzugsweise protoniert ist. Die P-N Abstände zeigen in **15** keine Auffälligkeiten ($\bar{\sigma}$ 151.6 pm) und sind als Doppelbindungen zu betrachten.

Sm(1)-N(1)	227.0(8)	P(1)-N(1)-Sm(1)	169.4(6)
Sm(1)-N(2)	223.2(8)	P(2)-N(2)-Sm(1)	170.8(7)
Sm(1)-N(3)	227.6(10)	P(3)-N(3)-Sm(1)	162.6(7)
N(1)-P(1)	151.2(8)	N(1)-Sm(1)-N(2)	110.1(2)
N(2)-P(2)	151.7(8)	N(1)-Sm(1)-N(3)	105.1(4)
N(3)-P(3)	151.8(10)	N(2)-Sm(1)-N(3)	110.1(3)
		N(1)-Sm(1)-N(2)#1	110.1(2)
		N(2)-Sm(1)-N(2)#1	111.1(5)
		N(3)-Sm(1)-N(2)#1	110.1(3)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel ($^\circ$) von [Sm(NP^tBu₃)₃(NHP^tBu₃)] **15**

Im IR-Spektrum von **15** werden die charakteristischen Banden $\nu(\text{NH})$ bei 2999 cm^{-1} , $\nu_{\text{asym}}(\text{Sm-N-P})$ bzw. $\nu(\text{P=N})$ bei 1125 cm^{-1} vs br und $\nu_{\text{sym}}(\text{Sm-N-P})$ bei 610 cm^{-1} beobachtet. Die Zuordnung zu $\nu_{\text{sym}}(\text{Sm-N-P})$ wurde aufgrund seiner Intensität durchgeführt. Die Aufspaltung der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen steht im Einklang mit den großen Winkeln Sm-N-P, die durch Kristallstrukturanalyse festgestellt wurden^[136].

Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein stark verbreitertes Signal (1.5-2.6 ppm) aller Methyl-Protonen beobachtet. Die Verbreiterung der Signale ist die Folge des paramagnetischen Einflusses des Samariumatoms. Zwei unterschiedliche ^{31}P -Kerne im

Verhältnis 1:3 sind aber im ^{31}P -NMR-Spektrum von **15** zu sehen. Während das protonierte Iminophosphoran bei $\delta_{\text{P}} = 49.9$ erscheint, ist die chemische Verschiebung des $^t\text{Bu}_3\text{PN}$ -Liganden deutlich kleiner ($\delta_{\text{P}} = 0.4$). Auch hier sind die Signale aufgrund des paramagnetischen Einflusses stark verbreitert.

Das Yttrium-Analogon $[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$ **16** wird auf die gleiche Art und Weise wie **15** hergestellt und weist auch ähnliche Eigenschaften auf. Im IR-Spektrum von **16** wird fast das gleiche Bild wie im Falle von **15** beobachtet. Während die Absorptionen $\nu(\text{NH})$ 3001 cm^{-1} und $\nu_{\text{sym}}(\text{PN})$ 610 cm^{-1} mit denen des Samarium-Analogons **15** gleich sind, können die asymmetrische Y-P-N Valenzschwingung (1096 cm^{-1}) und $\nu(\text{P}=\text{N})$ des koordinierten Iminophosphorans (1096 cm^{-1}) separat beobachtet werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **16** erscheint genau wie im Falle von **15** ein stark verbreitertes Signal ($\delta_{\text{H}} = 1.0\text{--}2.0$), das den Methyl-Protonen der *tert*-Butylgruppen zuzuordnen ist. Die zwei Peaks im ^{31}P -NMR-Spektrum im Verhältnis 1:3 entsprechen dem koordinierten Iminophosphoran-Molekül ($\delta_{\text{P}} = 67.1$) und drei deprotonierten Liganden am Yttriumatom ($\delta_{\text{P}} = 16.7$). Die beiden Signale sind stark verbreitert.

Die Einkristalle von **16** wurden bei -30°C aus Pentan in Form farbloser Platten erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Ia\bar{b}m$ mit $Z = 8$ und ist mit seinem Samarium-Analogon **15** isotyp. Die Molekülstruktur von **16** im Kristall ist in Abb. 17 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

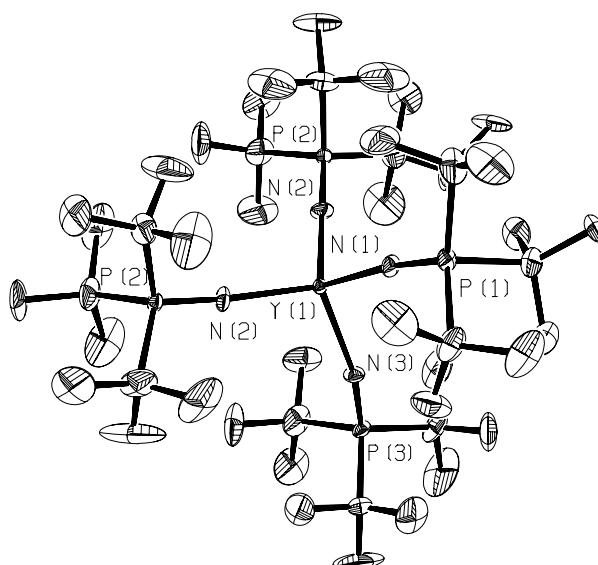


Abb. 17: Molekülstruktur von $[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$ **16** im Kristall

Das Molekül besitzt kristallographisch bedingt eine Spiegelebene definiert durch die Atome Y(1), N(1) und N(3). Somit sind die beiden N(2)-P(2) Liganden symmetrieabhängig. Genau

wie in **15** ist das Metallzentrum in **16** von vier Stickstoffatome verzerrt tetraedrisch umgeben. Auch in **16** sind alle vier Y-N-Bindungen ungefähr gleich lang. Die Werte der Y-N-P-Winkel lassen die Schlussfolgerung zu, dass das Stickstoffatom N(3) statistisch gesehen am wahrscheinlichsten protoniert ist.

Y(1)-N(1)	221.4(7)	P(1)-N(1)-Y(1)	172.4(6)
Y(1)-N(2)	218.7(6)	P(2)-N(2)-Y(1)	173.8(5)
Y(1)-N(3)	222.6(8)	P(3)-N(3)-Y(1)	164.6(6)
N(1)-P(1)	151.9(8)	N(1)-Y(1)-N(2)	109.8(2)
N(2)-P(2)	151.5(6)	N(1)-Y(1)-N(3)	104.5(4)
N(3)-P(3)	151.3(8)	N(2)-Y(1)-N(3)	110.8(2)
		N(1)-Y(1)-N(2)#1	109.8(2)
		N(2)-Y(1)-N(2)#1	111.0(4)
		N(3)-Y(1)-N(2)#1	110.8(2)

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von $[Y(NP^tBu_3)_3(NHP^tBu_3)]$ **16**

Um die isotypen Strukturen **15** und **16** direkt zu vergleichen, werden die charakteristischen Bindungslängen bzw. Winkel in der Vergleichstabelle 13 aufgeführt:

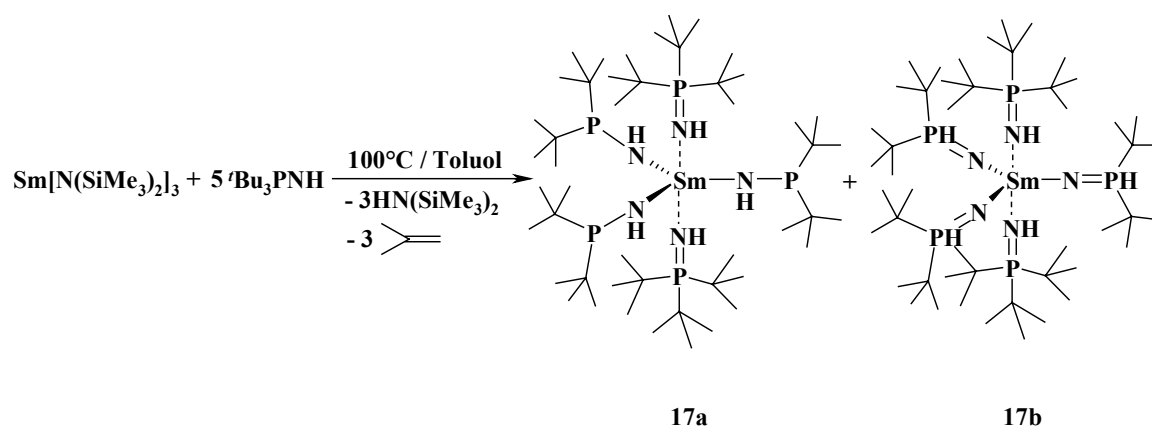
Bindungslängen (pm)			
15		16	
Sm(1)-N(1)	227.0(8)	Y(1)-N(1)	221.4(7)
Sm(1)-N(2)	223.2(8)	Y(1)-N(2)	218.7(6)
Sm(1)-N(3)	227.6(10)	Y(1)-N(3)	222.6(8)
Winkel (°)			
15		16	
P(1)-N(1)-Sm(1)	169.4(6)	P(1)-N(1)-Y(1)	172.4(6)
P(2)-N(2)-Sm(1)	170.8(7)	P(2)-N(2)-Y(1)	173.8(5)
P(3)-N(3)-Sm(1)	162.6(7)	P(3)-N(3)-Y(1)	164.6(6)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **15** und **16** im direkten Vergleich

Man erkennt, dass die beiden Moleküle eine analoge Konstitution besitzen: In beiden Fällen entspricht der lange M-N(3)-Abstand dem größten Winkel M-N-P. Die zwei anderen Bindungen und die entsprechenden Winkel folgen dem gleichen Trend. Die Unterschiede in M-N-Abständen in **15** und **16** sind ausschließlich auf die Unterschiede der Ionenradien von Y^{3+} (104.0 pm für KZ = 6) und Sm^{3+} (109.8 pm für KZ = 6) ^[135] zurückzuführen.

Komplexe **13** - **16** sind thermisch labil. Werden ihre toluolischen Lösungen 12h auf 100°C erwärmt, so entstehen ebenso weiße pentanlösliche Substanzen, die allerdings NMR-spektroskopisch völlig anderes aussehen. Die gleichen Verbindungen entstehen bei den Umsetzungen von $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ (M = Sm, Y) mit tBu_3PNH in Toluol bei 100°C. Im Falle

der Reaktion von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ wurden zur Aufklärung der Konstitution des Produktes Einkristalle gezüchtet. Deren Kristallstrukturanalyse verriet, dass die Reaktion bei höheren Temperaturen nach einem anderen Mechanismus verläuft. Wir vermuten, dass hier zunächst entstandenes **13** sich unter reduktiver Isobuten-Abspaltung zersetzt und somit die weitere Substitution am Samarium ermöglicht wird. Ähnliche Prozesse wurden bereits von *K. Reetz* beim Versuch der Herstellung von $\text{KNP}{}^t\text{Bu}_3$ beobachtet^[148]. Als Endprodukt bildet sich der Komplex $[\text{Sm}(\text{HNP}{}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}{}^t\text{Bu}_2)_3]$ **17**, der drei Phosphanylamido-Liganden bzw. deren tautomere P-H-Phosphoraniminato-Liganden und zwei koordinierte ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ -Moleküle enthält. **17** entsteht bei diesen Reaktionsbedingungen weitgehend unabhängig vom Verhältnis der Reagenzien nach folgender Gleichung:



Da das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur vier Signale aufweist, vermuten wir, dass in der toluolischen Lösung ein Tautomerengemisch von **17a** und **17b** vorliegt. Zwei dieser Signale gehören zum Tautomer **17a**, das sowohl zwei äquivalente P(V)- ($\delta_{\text{P}} = 64.2$) als auch drei äquivalente P(III)-Kerne ($\delta_{\text{P}} = 15.5$) enthält. Die anderen zwei ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signale sind demzufolge dem Tautomer **17b** zuzuordnen, in dem zwei unterschiedlich umgebene P(V)-Atome vorhanden sind: $\delta_{\text{P}} = 1.2$ für $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{HP}=\text{N}]^-$ und $\delta_{\text{P}} = 56.2$ für den protonierten ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ -Liganden – diese Daten sind mit denen von **15** sehr ähnlich (siehe oben). Die Zuordnung der ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ -Signale zu **17a** und **17b** wurde aufgrund unterschiedlicher Integrale durchgeführt. Die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten bei tiefen und hohen Temperaturen bestätigen die Hypothese über die Existenz von Tautomeren in **17**.

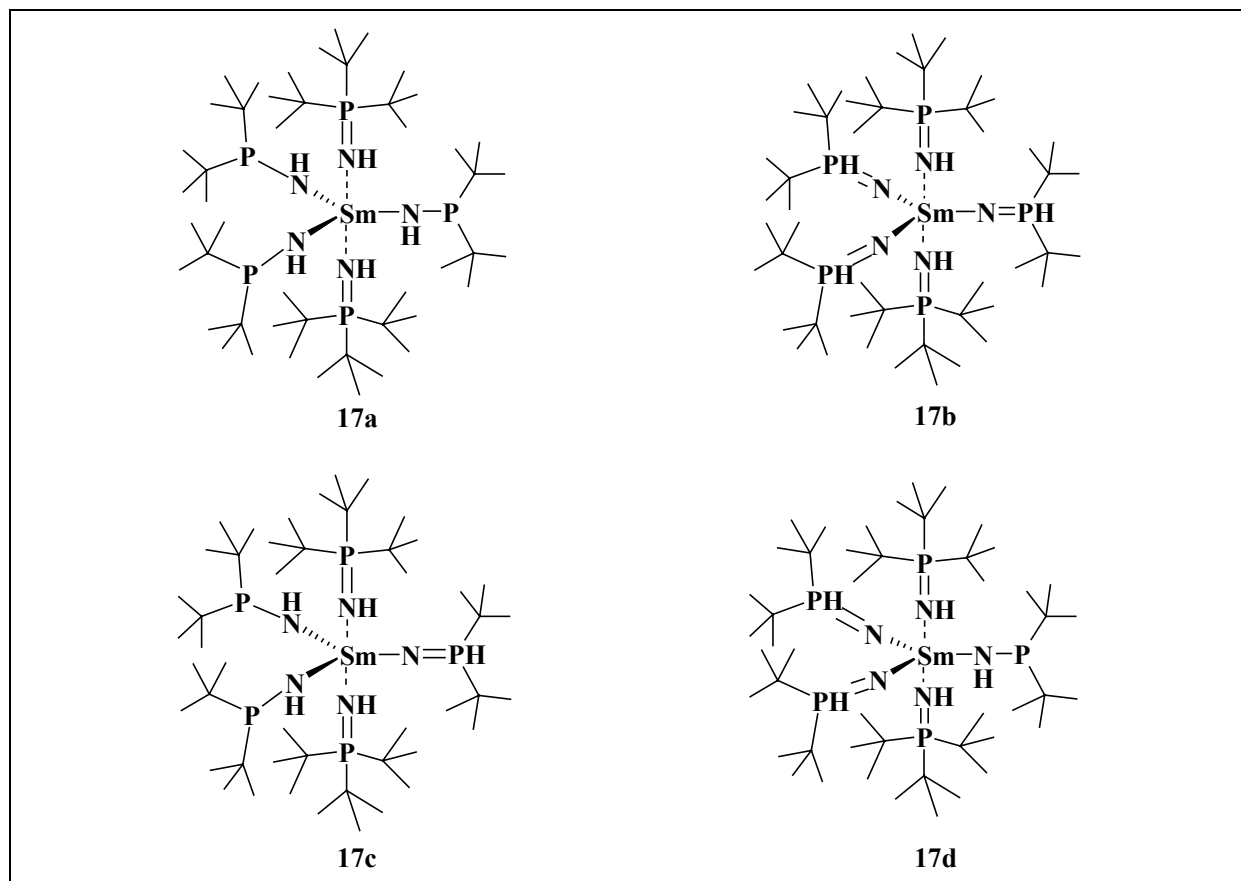


Abb. 18: Denkbare Tautomere von **17**

Theoretisch kann **17** in Form von vier Tautomeren **17a-d** vorliegen (Abb. 18). Aufgrund des dynamischen Verhaltens können bei Raumtemperatur nur zwei davon (**17a** und **17b**) beobachtet werden. Anhand der relativen Intensitäten der ^{31}P -NMR-Signale kann die Gleichgewichtskonstante des Übergangs $\mathbf{17b} \rightleftharpoons \mathbf{17a}$ berechnet werden. Sie beträgt bei Raumtemperatur ca. 1.5 (siehe Abb. 19). Dies bedeutet, dass die Phosphoraniminato-Form **17b** bei 25°C weniger stabil ist als das Phosphanylamido-Tautomer **17a**. Das ist das erste Beispiel mit größerer Stabilität der Phosphanylamido-Verbindungen im Vergleich zu PH-funktionellen Phosphoraniminato-Komplexen. An Beispielen des Titans und Zirkoniums wurde gezeigt, dass $[\text{Cp}_2\text{M}\{\text{NH-P}(\text{NR}_2)_2\}\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Cy}$) sich bei 50°C in die thermodynamisch stabileren PH-Tautomere $[\text{Cp}_2\text{M}\{\text{N=PH}(\text{NR}_2)_2\}]$ umlagern^[76-78].

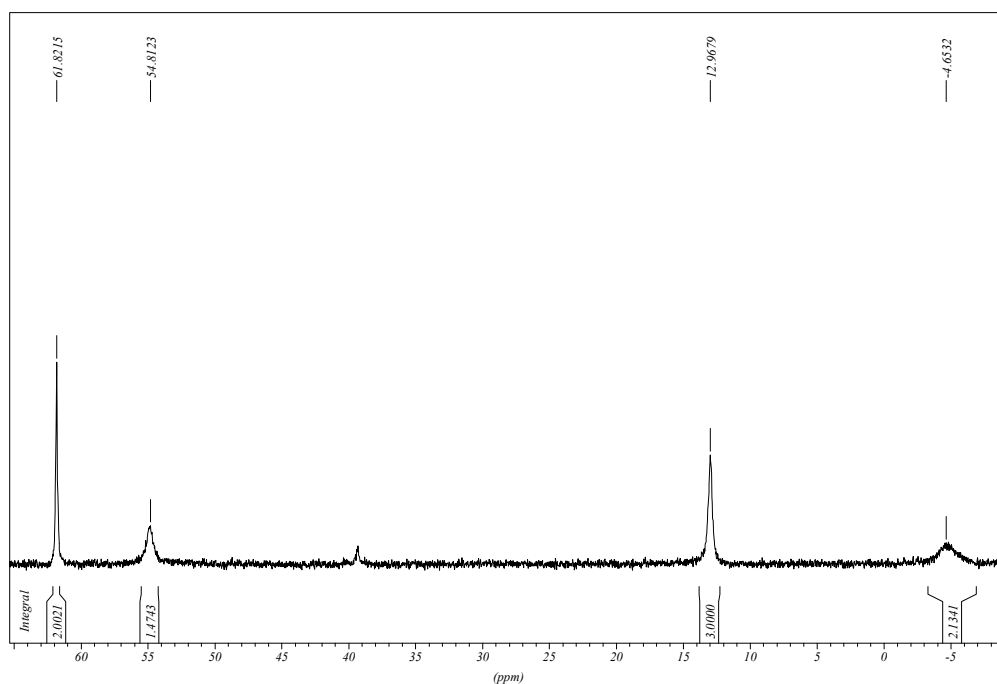


Abb. 19: ^{31}P -NMR-Spektrum (d^8 -Toluol) von **17** bei Raumtemperatur

Bei tiefen Temperaturen können aber Signale aller vier denkbaren Tautomeren separat beobachtet werden. Bei -100°C sind sieben Signale zu erkennen, von denen eines ($\delta_{\text{P}} = 58.4$) den koordinierten $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ -Einheiten gehört und die restlichen sechs allen chemisch unterschiedlichen P-Atomen entsprechen, die durch die H-Migration entstehen und deren Konstitutionen bei tiefen Temperaturen offenbar eingefroren werden können (Abb. 20).

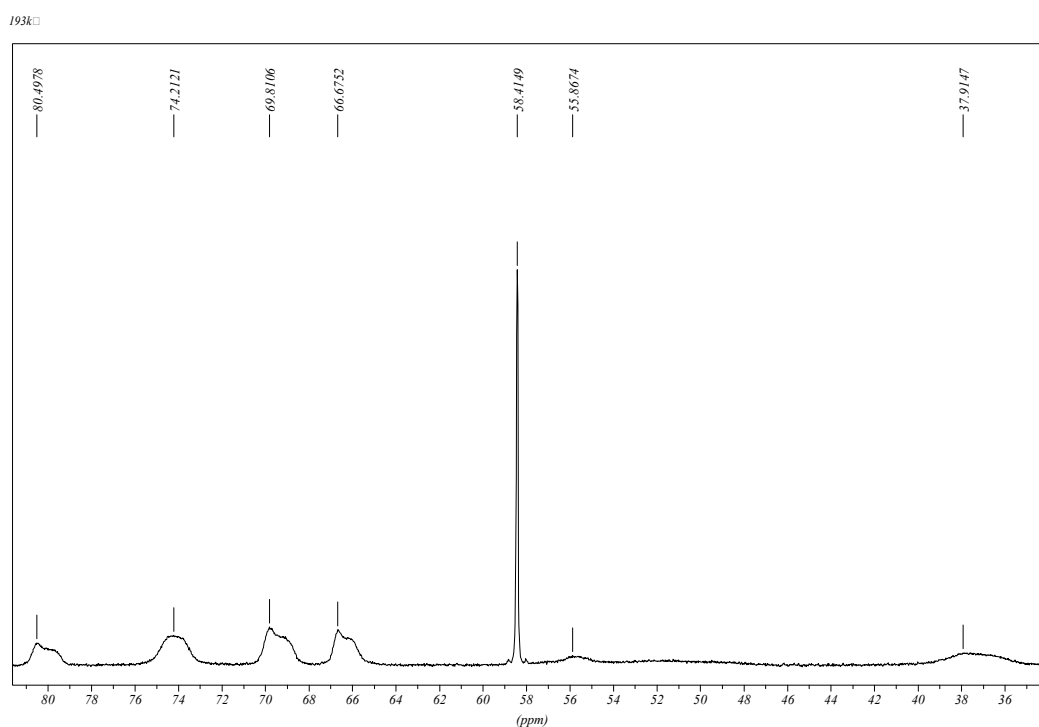


Abb. 20: ^{31}P -NMR-Spektrum (d^8 -Toluol) von **17** bei -100°C

Im ^1H -NMR-Tieftemperaturspektrum konnten von den erwarteten zehn Signalen für chemisch nicht äquivalente Protonen der $t\text{Bu}$ -Gruppen aufgrund der Überlagerung der sehr breiten Signale nur neun beobachtet werden.

Bei hohen Temperaturen ist der Protonenaustausch so schnell, dass mittels NMR-Methode nur ein „gemittelt“ Bild beobachtet werden kann. So erscheinen bei 60°C im ^{31}P -NMR-Spektrum nur zwei Signale bei 63.0 und 11.6 ppm im Verhältnis 2:3, die den gemittelten Positionen der H-Atome im Molekül entsprechen (Abb. 21).

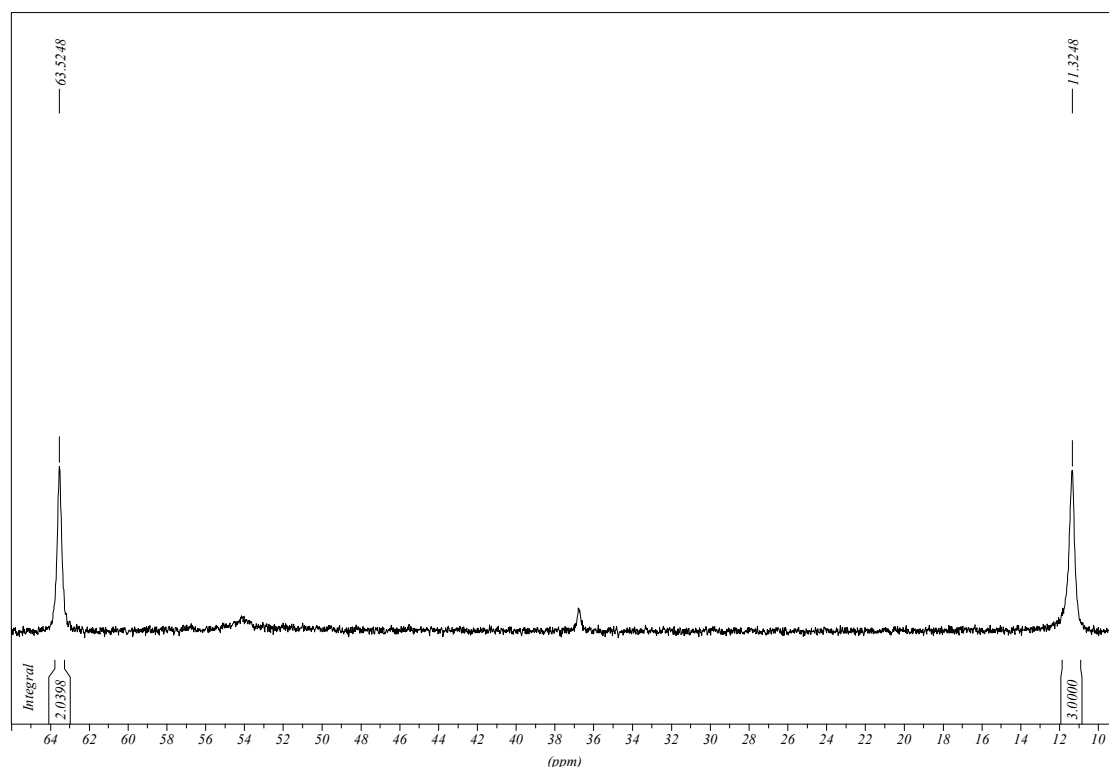


Abb. 21: ^{31}P -NMR-Spektrum (d^8 -Toluol) von **17** bei 60°C

Im ^1H -NMR-Spektrum von **17** bei Raumtemperatur in d^8 -Toluol erscheint nur ein sehr verbreitertes Signal, das zu den Methylprotonen aller $t\text{Bu}$ -Gruppen gehört. Die Signalverbreiterung ist auf den paramagnetischen Einfluss des Samariumatoms und die Existenz vieler Tautomerer in Lösung zurückzuführen. Aufgrund dieser Verbreiterung ist die Identifizierung des P-gebundenen Wasserstoffatoms, das eine charakteristische Kopplung $^2J_{\text{P-H}} \approx 500 \text{ Hz}$ aufweisen sollte ^[72, 76], nicht möglich. *E. Niecke* berichtete z.B. von einer $^1J_{\text{P-H}} = 529 \text{ Hz}$ Kopplung im Zirkonium-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{N}=\text{PH}(\text{NCy}_2)\}\text{Cl}]$ ^[78].

Im IR-Spektrum von **17** ist eine intensive sehr verbreiterte Valenzbande aller NH-Schwingungen des Systems bei 3123 cm^{-1} zu erkennen. Außerdem erscheinen im Bereich der asymmetrischen Valenzschwingung M-N-P bzw. der Valenzschwingung der P=N Bindung ($1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$) mehrere Banden, die auf eine komplizierte Mischung

verschiedener Tautomerer im Festkörper hinweisen. Da im Bereich von 500 bis 600 cm^{-1} mehrere Signale vorhanden sind, konnten die symmetrischen Valenzbanden $\nu_{\text{sym}}(\text{Sm-N-P})$ nicht eindeutig identifiziert werden. Erstaunlicherweise wurden in dem für $\nu(\text{P-H})$ charakteristischen Bereich (2200-2300 cm^{-1}) keine Absorptionsbanden gefunden.

Die Bindungsverhältnisse in **17** im Festkörper wurden mithilfe der Kristallstrukturanalyse untersucht. Einkristalle wurden aus Pentan bei -30°C in Form farbloser Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **17** im Kristall ist in Abb. 22 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

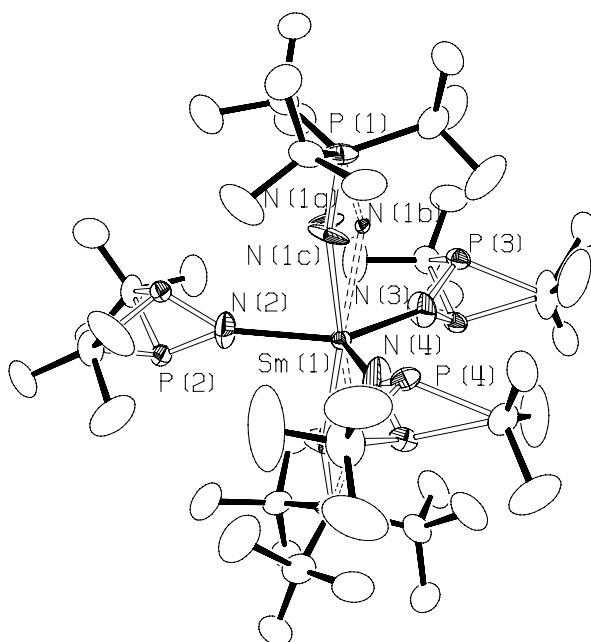


Abb. 22: Molekülstruktur von $[\text{Sm}(\text{HNP}'\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}'\text{Bu}_2)_3]$ **17** im Kristall

Das Samariumatom ist in **17** pseudo-trigonal-bipyramidal umgeben, wobei die äquatorialen Positionen von drei N-Atomen der Phosphanylamido- bzw. Phosphoraniminato-Liganden besetzt sind und die axialen Positionen die Neutralliganden $\text{'Bu}_3\text{PNH}$ einnehmen. Die Atome P(2), P(3), P(4) sind mit Besetzungsfaktoren von jeweils 50%, N(1a), N(1b), N(1c) mit Besetzungsfaktoren von jeweils 33% fehlgeordnet. An jedes der Phosphoratome P(2), P(3) und P(4) sind zwei 'Bu -Gruppierungen gebunden. Die Positionen der N- bzw. P-gebundenen Wasserstoffatome konnten nicht gefunden werden. Dennoch können aus den Bindungsverhältnissen in **17** einige Rückschlüsse über das vorliegende Tautomer gezogen werden. Die Abstände $\text{Sm}(1)\text{-N}(2)$, $\text{Sm}(1)\text{-N}(3)$ und $\text{Sm}(1)\text{-N}(4)$ sind mit einem Durchschnittswert von 229.3 pm gleich der σ -Bindung Sm-N in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$. Auffällig kurz sind die Bindungen $\text{P}(2)\text{-N}(2)$ 150.4(5) pm, $\text{P}(3)\text{-N}(3)$ 150.0(5) pm und $\text{P}(4)\text{-N}(4)$

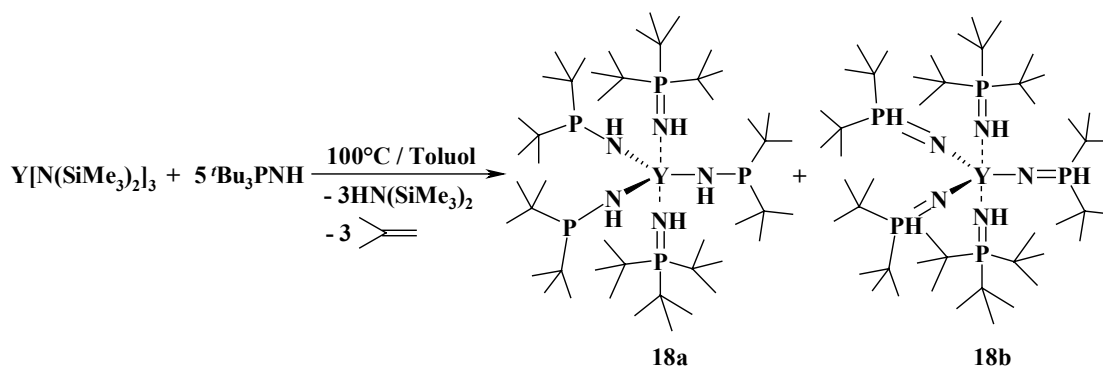
138.8(5) pm, die somit eindeutig zu Doppelbindungen P=N zählen. In $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}(=\text{NSiMe}_3)_2$ wurden Bindungslängen P-N 164.6 pm und P=N 150.3 pm für P(V) gefunden^[153], in $\text{Me}_3\text{Si}(\text{tBu})\text{N}-\text{P}=\text{N}^t\text{Bu}$ P-N 165.8 pm und P=N 154.4 pm für P(III)^[154]. P-N Abstände betragen in metallorganischen Verbindungen 168.6 pm in $[(\text{tBu}_2\text{PNH})_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ ^[155] und 156.0(3) pm in $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{N}=\text{PH}(\text{Cy}_2\text{N})\}\text{Cl}]$ ^[78]. Für das Bindungsmodell $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{H})=\text{N}-\text{Sm}$ sprechen auch die Sm-N-P-Winkel (\angle 150.2°), die wesentlich größer als im Falle des $^t\text{Bu}_2\text{PN}(\text{H})-\text{M}$ -Typs sind (vgl. mit \angle Sn-N-P 103.0° in $[(\text{tBu}_2\text{PNH})_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ ^[155]). Im untersuchten Kristall liegt also die in Lösung weniger stabile Phosphoraniminato-Form **17b** vor und nicht das Phosphanylamido-Tautomer **17a**.

Die $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ -Fragmente sind symmetrisch zueinander und können durch die Symmetrioperation einer Spiegelung an Ebene N(2)-N(3)-N(4) ineinander überführt werden. Alle drei fehlgeordneten N-Atome N(1a), N(1b) und N(1c) sind mit dem Metallzentrum über koordinative Kontakte verbunden (\angle Sm-N 246.8 pm, vgl. mit Sm-N 253(1) pm in $[\text{Cp}_3\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CN})]$ ^[152]). Die Winkel Sm(1)-N(1)-P(1) weichen deutlich von der Linearität ab (\angle 155.9°).

Sm(1)-N(1a)	251.8(19)	P(1)-N(1a)-Sm(1)	156.7(12)
Sm(1)-N(1b)	246.5(13)	P(1)-N(1b)-Sm(1)	152.0(9)
Sm(1)-N(1c)	242.2(19)	P(1)-N(1c)-Sm(1)	159.1(10)
Sm(1)-N(2)	231.1(5)	P(2)-N(2)-Sm(1)	150.79(13)
Sm(1)-N(3)	230.8(5)	P(3)-N(3)-Sm(1)	148.62(18)
Sm(1)-N(4)	226.1(5)	P(4)-N(4)-Sm(1)	151.22(16)
P(1)-N(1a)	159.0(2)	N(4)-Sm(1)-N(3)	117.8(2)
P(1)-N(1b)	167.7(11)	N(4)-Sm(1)-N(2)	116.8(2)
P(1)-N(1c)	166.7(18)	N(3)-Sm(1)-N(2)	125.4(2)
N(2)-P(2)	150.4(5)	N(4)-Sm(1)-N(1c)	88.5(8)
N(3)-P(3)	150.0(5)	N(3)-Sm(1)-N(1c)	97.7(4)
N(4)-P(4)	138.8(5)	N(2)-Sm(1)-N(1c)	83.7(9)
		N(4)-Sm(1)-N(1b)	95.1(6)
		N(3)-Sm(1)-N(1b)	78.3(5)
		N(2)-Sm(1)-N(1b)	97.0(2)
		N(4)-Sm(1)-N(1a)	100.4(3)
		N(3)-Sm(1)-N(1a)	89.8(8)
		N(2)-Sm(1)-N(1a)	80.6(8)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von $[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$ **17**

Auf dem gleichen Weg wie **17** lässt sich auch das Yttrium-Analogon $[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$ **18** herstellen.



Das IR-Spektrum von **18** ist dem der analogen Sm-Verbindung **17** sehr ähnlich: $\nu(\text{NH})$ erscheint bei 3115 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{N})$ des Neutralliganden bzw. $\nu_{\text{asym}}(\text{Y}-\text{N}-\text{P})$ der $^t\text{Bu}_3\text{PN}$ -Einheiten sind im Bereich $1100\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen, wobei die Valenzschwingungen $\nu_{\text{sym}}(\text{P}-\text{N}-\text{Y})$ nicht eindeutig identifiziert werden konnten. All dies spricht für das Vorliegen eines Tautomerengemisches ähnlich wie im Falle des Samarium-Analogons **17**.

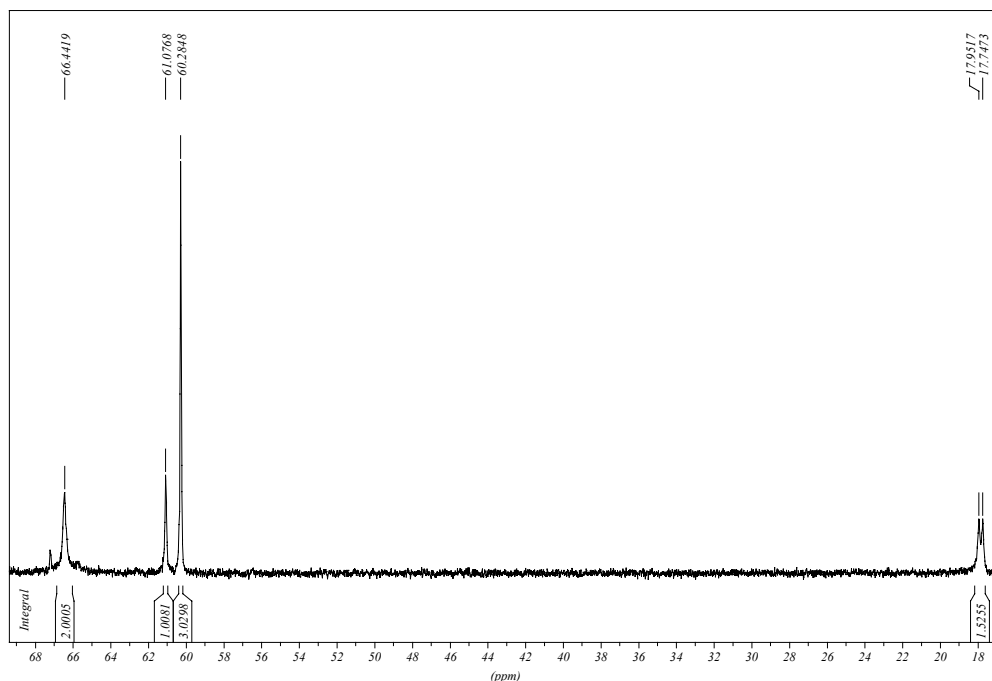


Abb. 23: ^{31}P -NMR-Spektrum (d^8 -Toluol) von **18** bei Raumtemperatur

Das ^1H -NMR-Spektrum von **18** ist dem des analogen Komplexes **17** ähnlich. Das verbreiterte Singulett aller Methyl-Protonen ist auch hier auf das dynamische Verhalten des Systems in Lösung zurückzuführen. Genau wie im Falle von **17** sind im ^{31}P -NMR-Spektrum von **18** vier Signale bei 25°C zu sehen. Sie bilden zwei Paare mit einem relativen Intensitätsverhältnis von jeweils 2:3 und 1:1.5 (Abb. 23). Wir vermuten, dass es sich hier auch um zwei P,N-Tautomere bezüglich der Positionen der H-Atome handelt (siehe Experimentalteil). Die Gleichgewichtskonstante des Überganges $\text{18b} \rightleftharpoons \text{18a}$ $K^{298} = 2$ weist darauf hin, dass das

Phosphanylamido-Tautomer **18b** noch stabiler im Vergleich zur Phosphoraniminato-Form **18a** ist als im Falle des Samariums. Die Gewichtung zweier Tautomerer ändert sich erwartungsgemäß mit der Temperatur, zwei gemittelte Phosphor-Signale wurden aber bei höheren Temperaturen (80°C) wie im Falle von **17** nicht beobachtet. Zur Bestätigung der Struktur von **18** wurden die Einkristalle aus Pentan bei –30°C in Form farbloser Prismen erhalten. Die Verbindung ist dem Samarium-Komplex **17** isostrukturell und kristallisiert isotyp zu **17** in der Raumgruppe $Pnma$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **18** im Kristall ist in Abb. 24 dargestellt.

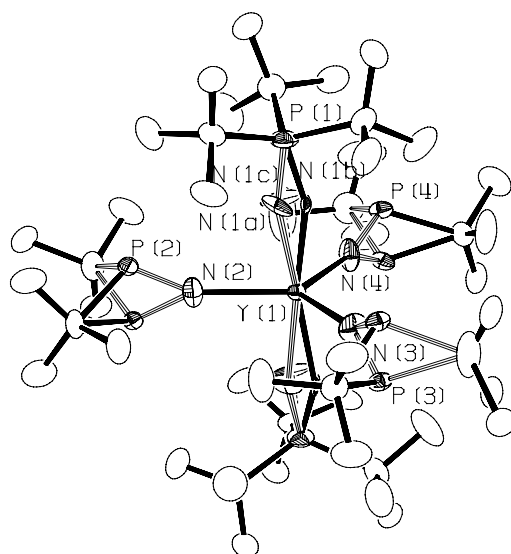


Abb. 24: Molekülstruktur von $[Y(HNP'Bu_3)_2(NHP'Bu_2)_3]$ **18** im Kristall

Alle für **17** aufgeführten Überlegungen können auch auf das Yttrium-Analogon **18** übertragen werden. Das Metallzentrum ist von fünf Stickstoffatomen pseudo-trigonal-bipyramidal umgeben. Während zwei Liganden nur über koordinative Kontakte mit dem Yttrium verbunden sind, stellen die drei anderen Y-N Abstände Einfachbindungen dar. Des weiteren sind auch hier die Abstände P(2)-N(2), P(3)-N(3) und P(4)-N(4) als Doppelbindungen zu betrachten. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Y(1)-N(1a)	242.8(18)	P(1)-N(1a)-Y(1)	159.4(9)
Y(1)-N(1b)	243.0(17)	P(1)-N(1b)-Y(1)	155.6(11)
Y(1)-N(1c)	233.7(16)	P(1)-N(1c)-Y(1)	157.6(7)
Y(1)-N(2)	224.2(6)	P(2)-N(2)-Y(1)	151.47(15)
Y(1)-N(3)	225.7(6)	P(3)-N(3)-Y(1)	148.40(19)
Y(1)-N(4)	222.1(6)	P(4)-N(4)-Y(1)	150.99(15)
P(1)-N(1a)	160.3(18)	N(4)-Y(1)-N(3)	116.9(3)
P(1)-N(1b)	162.6(17)	N(4)-Y(1)-N(2)	117.5(2)
P(1)-N(1c)	170.6(16)	N(3)-Y(1)-N(2)	125.6(3)
N(2)-P(2)	152.8(6)	N(4)-Y(1)-N(1c)	87.0(10)
N(3)-P(3)	151.9(5)	N(3)-Y(1)-N(1c)	98.9(4)

N(4)-P(4)	146.6(5)	N(2)-Y(1)-N(1c)	83.9(11)
		N(4)-Y(1)-N(1b)	91.7(8)
		N(3)-Y(1)-N(1b)	80.8(7)
		N(2)-Y(1)-N(1b)	97.6(3)
		N(4)-Y(1)-N(1a)	99.7(3)
		N(3)-Y(1)-N(1a)	87.7(10)
		N(2)-Y(1)-N(1a)	83.5(9)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von $[Y(HNP^tBu_3)_2(N(H)P^tBu_2)_3]$ **18**

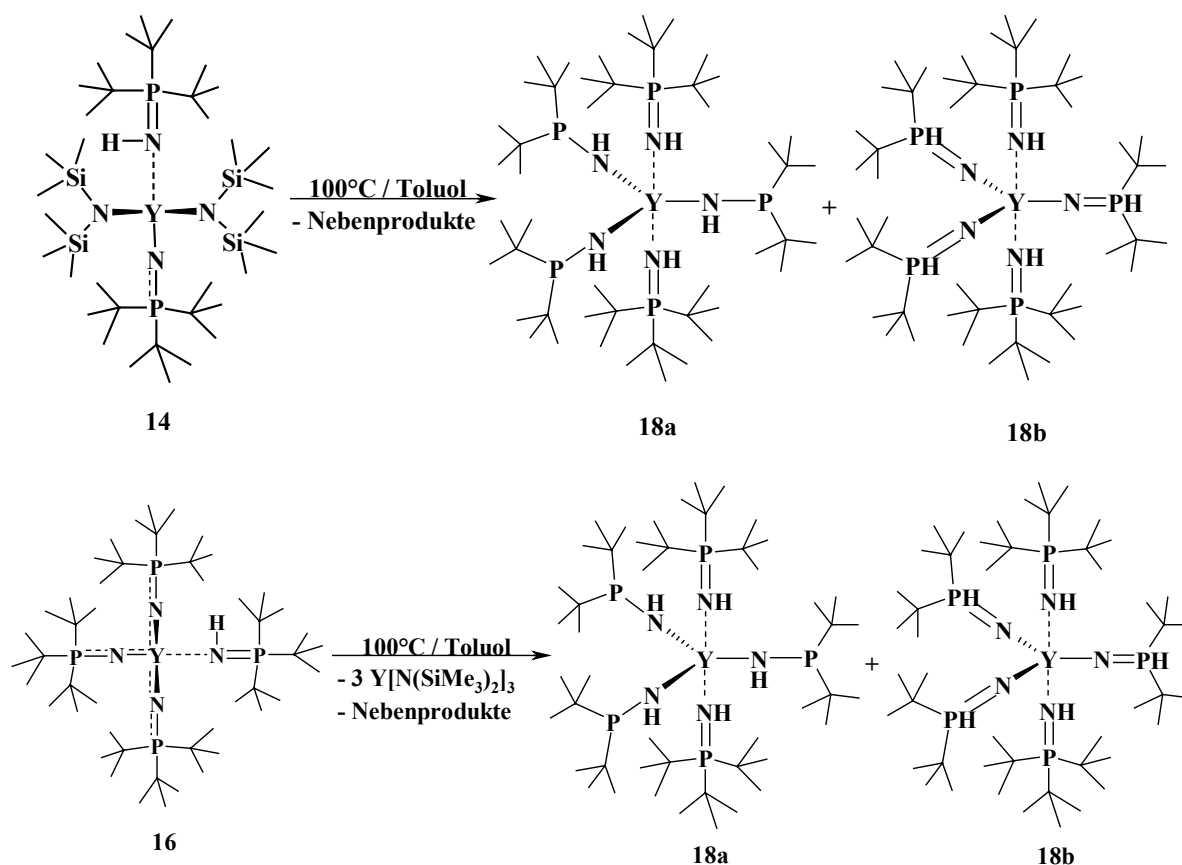
Um die isotypen Strukturen **17** und **18** direkt zu vergleichen, werden die charakteristischen Bindungslängen bzw. Winkel in der Vergleichstabelle 16 aufgeführt:

Bindungslängen (pm)			
17		18	
Sm(1)-N(1a)	251.8(19)	Y(1)-N(1a)	242.8(18)
Sm(1)-N(1b)	246.5(13)	Y(1)-N(1b)	243.0(17)
Sm(1)-N(1c)	242.2(19)	Y(1)-N(1c)	233.7(16)
Sm(1)-N(2)	231.1(5)	Y(1)-N(2)	224.2(6)
Sm(1)-N(3)	230.8(5)	Y(1)-N(3)	225.7(6)
Sm(1)-N(4)	226.1(5)	Y(1)-N(4)	222.1(6)
Winkel (°)			
17		18	
P(1)-N(1a)-Sm(1)	156.7(12)	P(1)-N(1a)-Y(1)	159.4(9)
P(1)-N(1b)-Sm(1)	152.0(9)	P(1)-N(1b)-Y(1)	155.6(11)
P(1)-N(1c)-Sm(1)	159.1(10)	P(1)-N(1c)-Y(1)	157.6(7)
P(2)-N(2)-Sm(1)	150.79(13)	P(2)-N(2)-Y(1)	151.47(15)
P(3)-N(3)-Sm(1)	148.62(18)	P(3)-N(3)-Y(1)	148.40(19)
P(4)-N(4)-Sm(1)	151.22(16)	P(4)-N(4)-Y(1)	150.99(15)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **17** und **18** im direkten Vergleich

Man erkennt, dass die beiden Moleküle analog sind: In beiden Fällen ist z.B. die Bindung M-N(4) die kürzeste und weicht so von den Abständen M-N(3) und M-N(4) um 3-4 pm ab. Der Unterschied zwischen koordinativen M-N-Bindungen und M-N-Einfachbindungen beträgt ca. 20 pm in **17** und ca. 17 pm in **18**. Auch die M-N-P-Winkel zeigen den gleichen Trend. Die Unterschiede in den M-N-Abständen in **17** und **18** sind auf die unterschiedlichen Ionenradien von Y^{3+} (104.0 pm für KZ = 6) und Sm^{3+} (109.8 pm für KZ = 6) ^[135] zurückzuführen.

So wie im Falle des Samariums kann **18** durch Erwärmen (12h, 100°C) von thermisch labilem **14** oder **16** in Toluol erhalten werden. Die Bildung von **18** wurde in diesen Fällen durch ³¹P-NMR-Experimente bestätigt:



Eines der ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionskontrolle bei der Umlagerung von **16** zu **18** ist in Abb. 25 dargestellt:

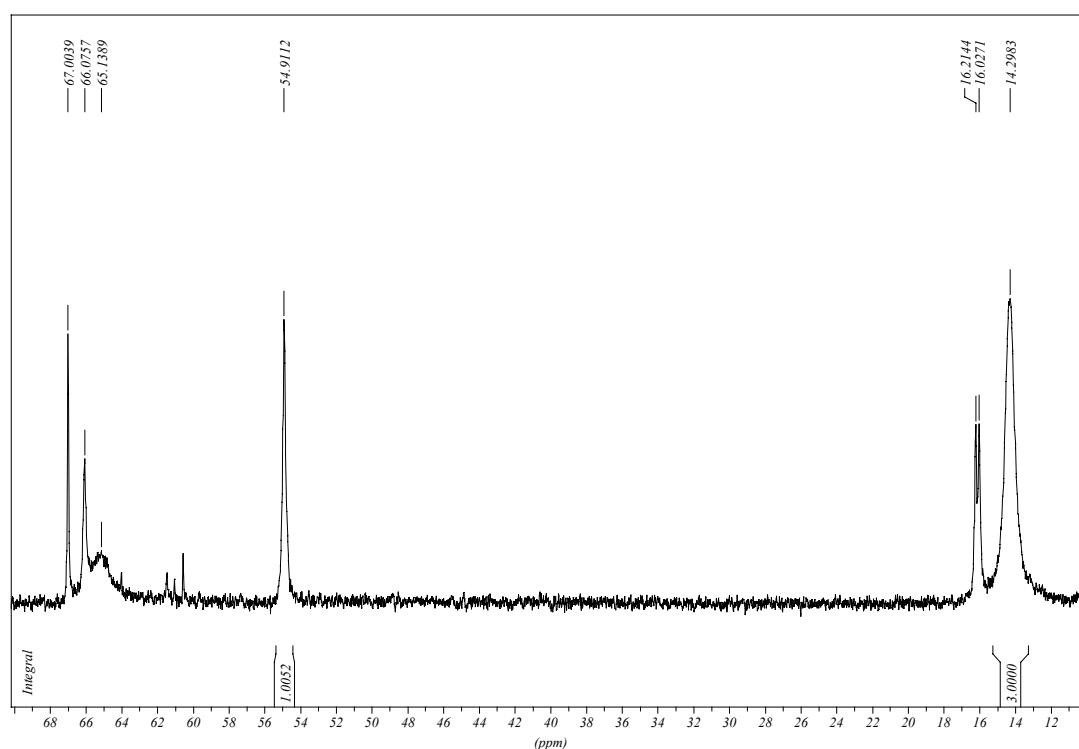


Abb. 25: ^{31}P -NMR-Kontrolle der Umlagerung von **16** zu **18** (nach 4h, 95°C , gemessen in Toluol, integrierte NMR-Signale gehören dem Edukt **16**)

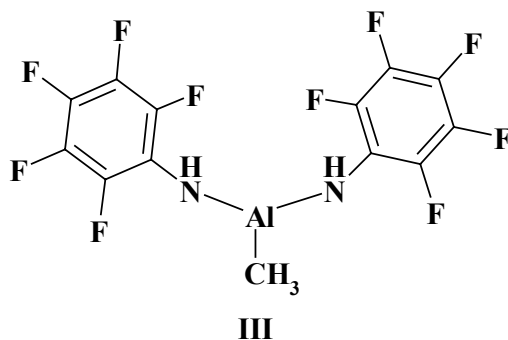
In diesem Teil der Arbeit wurde der Syntheseweg von Phosphoraniminato-Komplexen über direkte Metallierung von Iminophosphoranen mit Metallamiden untersucht. Erstmalig wurden an NP^tBu_3 -Seltenerd-Metallkomplexen des Yttriums und Samariums eine β -H Eliminierung unter Bildung der P-H funktionellen Komplexe von Typ $\text{M-N}=\text{P}(\text{H})\text{R}_2$ und ihrer tautomeren Formen beobachtet. Es wurde auch festgestellt, dass die Änderung der Reaktionsbedingungen (verschiedene Lösungsmittel, Temperaturen) einen großen Einfluss auf die Natur der Produkte hat.

D. Pentafluorphenylamido-Komplexe

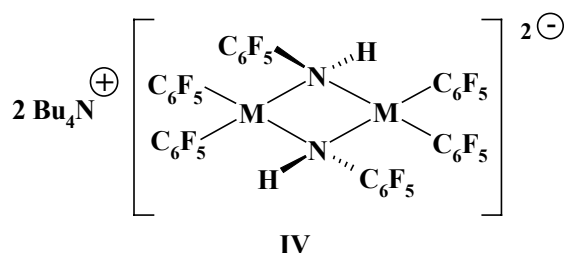
1. Kenntnisstand und Zielsetzung

Metallierte Pentafluoranilinliganden bieten aufgrund einzigartiger Eigenschaften der C_6F_5 -Gruppierung, sowie der großen Auswahl an zweiten Substituenten am Stickstoffatom ein breites Spektrum ihres Einsatzes in der Koordinationschemie.

Obwohl die Pentafluoranilide der Hauptgruppenelemente sehr oft als Intermediate verwendet werden, ist die Zahl der sich mit ihrer Synthese befassenden Arbeiten relativ gering. Lithiumsalzen sind einige Arbeiten von *D. Stalke* ^[157, 158] gewidmet. Die als Heterokuban-Strukturen existierenden Perfluoranilide des Indiums, Galliums ^[159] und Aluminiums ^[160] sind von *H.W. Roesky* beschrieben worden. Die Aluminium-Spezies des Typs **III** finden technische Anwendung z.B. als Cokatalysatoren in der Olefinpolymerisation ^[161]. Des weiteren wurden auch die Silizium-, Germanium- ^[162] und Zinn-Derivate ^[163-165] beschrieben.

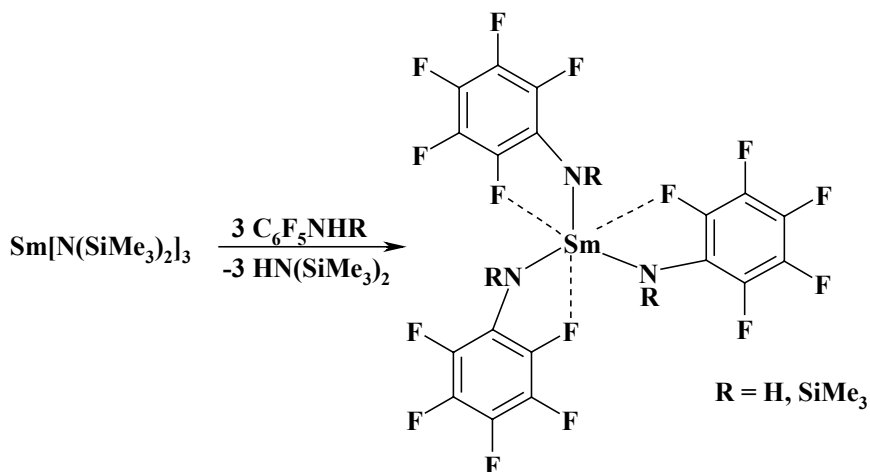


Aufgrund ihres Anwendungspotentials wurden die Pentafluorphenylamide der Übergangsmetalle wesentlich mehr untersucht. Nach unseren Kenntnissen sind primäre Amide der Gruppe 4-6 $[L_nM(NHC_6F_5)_n]$ nicht bekannt. Bei der Metallierung von $C_6F_5NH_2$ findet die Abspaltung beider Protonen statt und somit bilden sich nicht Amido-, sondern Imido-Komplexe ^[166]. Anders sieht es bei den späten Übergangsmetallen aus. Bereits 1977 wurde die Synthese von $[Pt(H)(NHC_6F_5)(PCy_3)_2]$ beschrieben ^[167]. Später wurde über die Herstellung des Rhenium-Komplexes $[(C_6F_5NH)Re(CO)_3(dppe)]$ berichtet ^[168]. Manche Pentafluoranilido-Komplexe zeigen eine erstaunliche Stabilität. So ist $[TpOs(NHC_6F_5)Cl_2]$ in Gegenwart von Wasser stabil ^[169]. Die ionischen Komplexe des Typs **IV** ($M = Pd, Pt$ ^[170], Ni ^[171]) sind ebenso in wässriger Lösung stabil.

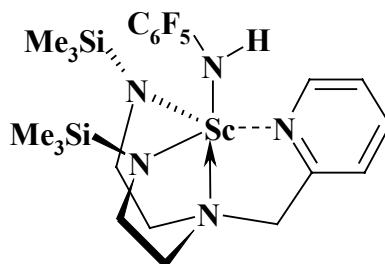


Die Reaktion von $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ führt zu einem Cluster $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-NHC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_{10}]$ ^[172]. Bei den Umsetzungen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{N-NHC}_6\text{F}_5$ mit Osmium- ^[173] und Ruthenium-Carbonylen ^[174] entstehen ebenso Triazenido-Cluster, die in einer der Resonanzformen auch als Amidokomplexe mit Pentafluoranilido-Einheit bezeichnet werden können.

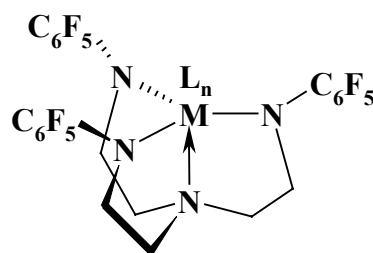
In der Lanthanid-Chemie gab es bis vor kurzem keine Angaben über die Existenz der Pentafluorophenylamide. Erst 1999 erschien eine Arbeit, in der die Synthesen und Kristallstrukturen der Komplexe $[\text{Sm}(\text{NHC}_6\text{F}_5)_3(\text{THF})_3]$ und $[\text{Sm}(\text{Me}_3\text{SiNC}_6\text{F}_5)_3]$ beschrieben wurden ^[175].



Interessant ist, dass in beiden Fällen das Metallzentrum durch zusätzliche Kontakte mit *ortho*-Fluoratomen der Arylringe stabilisiert ist. Bei der Zugabe von THF zu $[\text{Sm}(\text{Me}_3\text{SiNC}_6\text{F}_5)_3]$ wird die schwächere Donor-Akzeptor Wechselwirkung Sm-F durch das Lösungsmittel verdrängt ^[176]. Ein weiteres Beispiel für Lanthanid-Perfluorophenylamide wurde in der Gruppe von *P. Mountford* synthetisiert ^[177].

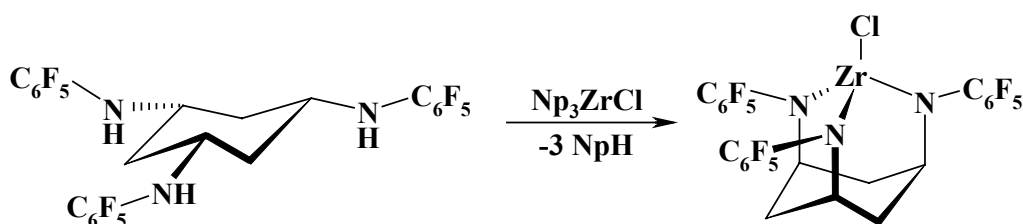


R.R. Schrock stellte Mitte der 90-er Jahre eine ganze Serie C_6F_5 -substituierter tridentater TREN-Komplexe des Titans ^[17], Vanadiums ^[18], Tantalos ^[19], Molybdäns, Wolframs ^[20] und Rheniums ^[21] vor.



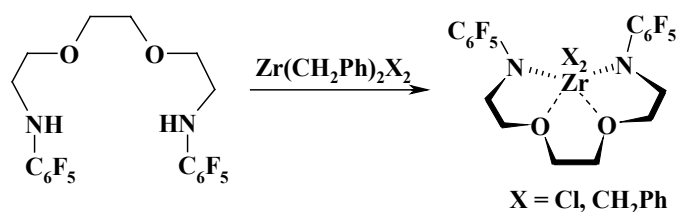
Etwas später wurden von der Arbeitsgruppe um *J. Chen* die Mangan- und Eisen-TREN-Amide synthetisiert, die eine gute katalytische Aktivität in Epoxidationsreaktionen gezeigt haben ^[178].

Die Amidokomplexe des Zirkoniums mit ähnlichen tripodalen perfluoranilinsubstituierten Cyclohexan-Derivaten sind von *T.D. Tiley* bekannt ^[179].



Interessant ist, dass das Produkt sich aus dem über Transaminierung hergestellten NMe_2 -Derivat auf dem in der metallorganischen Chemie üblichen NMe_2/Cl -Austausch mit Me_3SiCl und MeI nicht synthetisieren lässt.

In der letzten Zeit wurden auch andere Zirkonium-Komplexe mit ähnlichen Chelatamiden synthetisiert ^[180], wobei auch hier die katalytische Aktivität der Komplexe in der Olefin-Polymerisation getestet wurde.

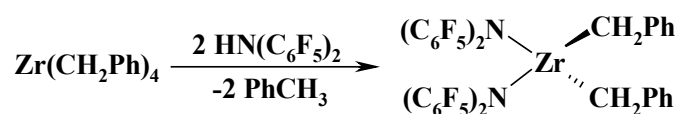


Auch andere Perfluoranilido-Komplexe finden Anwendung in Polymerisationsprozessen. 2001 wurde über die katalytische Aktivität von Nickelkomplexen mit 2-(Pentafluoranilido)-troponen in der Ethenpolymerisation berichtet ^[181]. Der Constraint-Geometry-Complex (CGC) $[\{ \eta^5: \eta^1-(Me_4C_5)SiMe_2NC_6F_5 \} TiCl_2]$ wurde als Katalysator in der Styrol-Homo- und Ethen-Styrol-Copolymerisation getestet ^[182].

Die metallierten Perfluoranilin-Derivate haben ihre Bedeutung nicht nur im chemischen sondern auch im medizinischen Bereich. Die Arbeitsgruppe um *G.B. Deacon* hat eine Serie von Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Synthese der vom N,N'-bis(Pentafluorphenyl)-1,2-diaminoethan $(\text{C}_6\text{F}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NHC}_6\text{F}_5)$ abgeleiteten Platin(II)-Komplexen befassen^[183]. Diese Verbindungen haben ihre Anwendung in der Medizin als Antikrebsmittel gefunden^[184].

E. Lindner^[185] und *L. Barloy*^[186] berichteten von Komplexen der Übergangsmetalle $[\{\kappa^2(\text{N,P})\text{-NC}_6\text{F}_5\text{-PPh}_2\}\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[185] und $[\text{Pd}\{\kappa^2(\text{N,N})\text{-NC}_6\text{F}_5\text{-N=N-NC}_6\text{F}_5\}]$ ^[186], die formal auch zu metallierten Derivaten des Pentafluoranilins gehören.

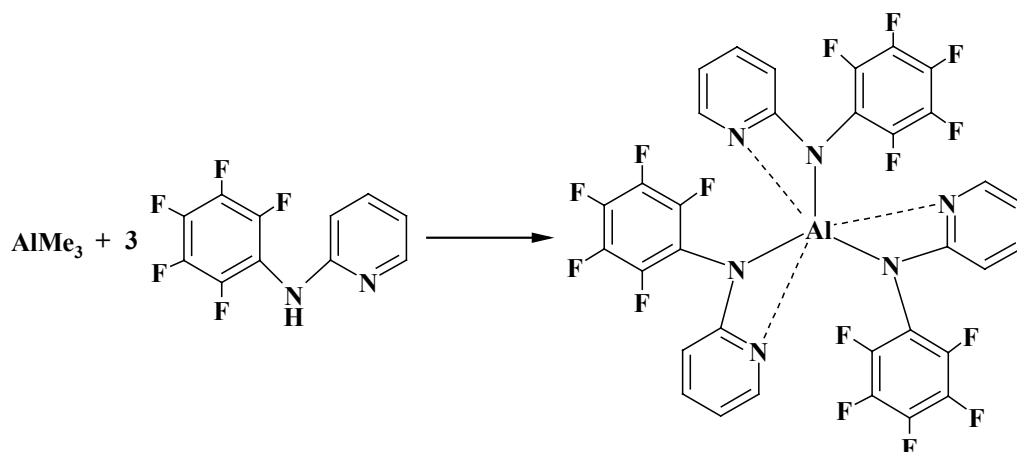
Ein weiterer Vertreter der N-substituierten Perfluoraniline ist Dekafauidiphenylamin (DFDPA). Die Verbindung wurde 1964 zum ersten Mal synthetisiert^[187]. Spätere Untersuchungen haben ergeben, dass aufgrund zweier starker Elektronendonoren-Gruppierungen das NH Proton recht acide ist und die Verbindung eine mit CF_3COOH vergleichbare Säuerestärke in der Gasphase aufweist^[188]. In DMSO-Lösung besitzt das Amin pK_a -Wert von 12.6^[189], was mit dem der Arylsulfonamide vergleichbar ist. Den Eigenschaften^[189, 190] und der Reaktivität^[190] dieses ungewöhnlichen sekundären Amins ist eine ganze Serie von Arbeiten gewidmet. In der Koordinationschemie fand dieser Ligand jedoch bis vor kurzem keine Anwendung. Erst 1998 erschien eine Arbeit, die sich mit der Synthese von Übergangsmetall-DFDPA-Komplexen mit Pentafluorphenylamid-Substituenten^[191] befasste. Bei der Umsetzung von $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ mit zwei Äquivalenten DFDPA-H entsteht der Zirkonium-Komplex $[\text{Zr}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$:



Obwohl in der Arbeit [191] keine Polymerisationstests beschrieben sind, sollte $[\text{Zr}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ nach Meinung der Autoren aktiv in der Olefinpolymerisation sein.

1999 wurde von der gleichen Arbeitsgruppe ein tris-DFDPA-Neodym-Komplex hergestellt, in dem das Metallion durch koordinative Kontakte mit den Fluoratomen der Arylringe und mit dem Phenylring des Toluols stabilisiert ist^[175]. Letztere Aren-Wechselwirkung weist darauf hin, dass das Metallzentrum hier koordinativ ungesättigt und äußerst Lewis-acide ist, was als Folge der Akzeptor-Eigenschaften der Liganden zu verstehen ist.

Die Koordinationschemie eines weiteren N-substituierten Perfluoranilins – N-2-Pyridinopentafluoranilin – ist auch relativ neu. 1998 wurde über die Synthese von $[\text{Al}(\text{PFAP})_3]$ (PFAP – 2-Pentafluoranilidopyridin) bei der Reaktion des Liganden mit AlMe_3 berichtet^[192]:



In der Kristallstruktur des Produktes wurden keine Al-F Wechselwirkungen gefunden, da sie durch die koordinativ stärkeren Al-N_{Pyr}-Kontakte verdrängt sind.

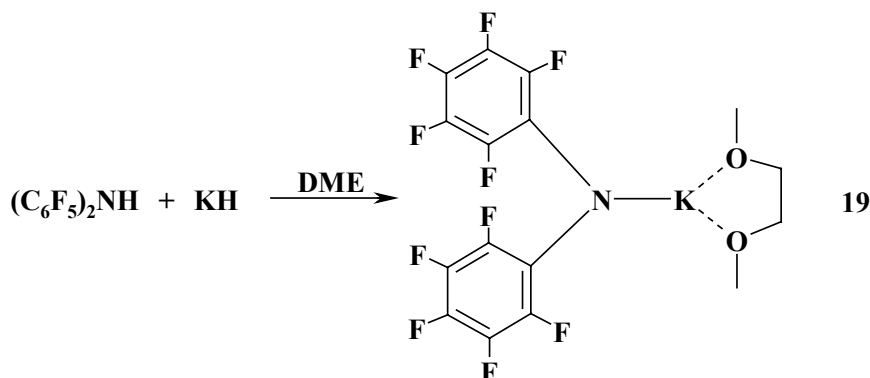
Der Ruthenium-Komplex [Ru₂(PFAP)₄Cl] entsteht bei der Reaktion von [Ru₂(OAc)₄] mit 2-Pentafluorophenylpyridin in CH₂Cl₂ ^[193]. Reaktivitätsuntersuchungen haben ergeben, dass das *ortho*-Fluoratom des Pentafluorphenylrings labil ist und bei Umsetzungen mit Peroxiden ^[194] bzw. Cyanamiden ^[195] durch Oxy- bzw. Cyanamido-Gruppen ersetzt werden kann. Außerdem wurden hier auch Substitution- und Insertionsreaktionen an den Metallzentren durchgeführt ^[196, 197].

Diese Untersuchungen zeigen also, dass die Koordinationschemie der Pentafluorophenylamido-Spezies noch relativ unerforscht ist. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher versucht werden, die von Pentafluorophenylamido abgeleiteten Amide sowohl der Haupt- als auch der Nebengruppenelemente zu synthetisieren. Hier sollten drei Ligandsysteme verwendet werden: DFDPA (Decafluordiphenylamid), PFAP (2-Pentafluorophenylamidopyridin) und DFDAB (N,N'-bis-Pentafluorophenyl-1,2-diamidobenzol). Obwohl letzteres Diamin aus der organischen Chemie bekannt ist ^[198], gibt es nach unseren Kenntnissen noch keine Angaben über seine Anwendung in der Koordinationschemie. Die sterischen und elektronischen Eigenschaften der ausgewählten Ligandsysteme sollten eine katalytische Aktivität der von ihnen abgeleiteten Komplexe in Polymerisationsprozessen ermöglichen. Als weiteres Ziel wurden also die Reaktivitätsuntersuchung der synthetisierten Metallamide in der Olefin Homo- und Copolymerisation sowie in der ringöffnenden Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton aus gesehen.

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1 Amide des Lithiums, Kaliums, Magnesiums und Aluminiums

Da bereits bekannt war, dass die Salze der Alkalimetalle, die polyfluoraromatische Substituenten besitzen, häufig eine geringe thermodynamische Stabilität aufweisen, sollte diese an Beispielen der Li- und K-DFDPA-Amide untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde das Kalium-Salz über die Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ mit KH in DME dargestellt.



Das Produkt wurde nach dem Waschen mit Pentan als weißgraues extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver isoliert. In einer inerten Atmosphäre (N_2 , Ar) ist es aber über längere Zeit stabil und zeigt auch nach Wochen keinerlei Zersetzungserscheinungen.

Die ^1H -NMR-Daten von **19** mit Signalen bei 2.93 und 2.99 ppm im Verhältnis 6:4 weisen auf die Bildung des Adduktes mit 1,2-Dimethoxyethan hin. Das Elementaranalyseergebnis lässt erkennen, dass es sich um das 1:1-Addukt handelt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheinen drei Gruppen von Signalen im Verhältnis 1:2:2, die den *para*- (-181.8 ppm, Triplett), *meta*- (-168.9 ppm, Triplett) und *ortho*-Fluoratomen (-162.4 ppm, Duplett) des C_6F_5 -Rings zuzuordnen sind. Diese Tatsache spricht sowohl für die freie Rotation der Perfluorarylringe um die C-N-Achse als auch für die Rotation um die N-K-Bindung in THF-Lösung. Interessant ist, dass die *ortho*-Fluoratome im Vergleich zu den anderen etwas stärker entschirmt sind, was die Folge einer Koordination mit dem Metallzentrum sein könnte. Solche Beispiele sind in der Literatur bekannt^[198]. Um die Existenz solcher koordinativen Kontakte zu prüfen, wurden Einkristalle von **15** mithilfe der sogenannten Diffusionskristallisation gezüchtet. Sie wurden in Form farbloser Prismen bei Raumtemperatur aus DME-Pentan erhalten. **19** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P } 2_1/\text{c}$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **19** im Kristall ist in Abb. 26 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

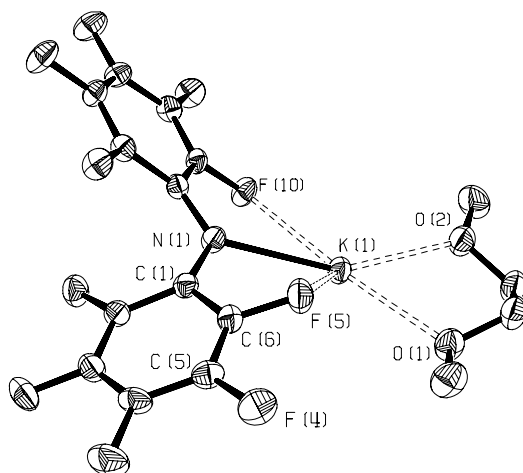


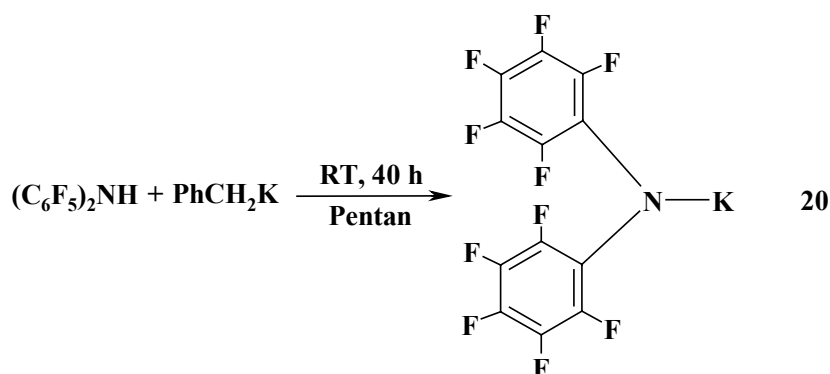
Abb. 26: Molekülstruktur von $[K\{N(C_6F_5)_2\}(DME)]$ **19** im Kristall

19 stellt wie vermutet einen Kaliumkomplex als DME-Solvat DME dar. Das Kaliumatom ist von dem Stickstoffatom und von zwei Fluoratomen des DFDPA-Liganden sowie von den zwei Sauerstoffatomen des 1,2-Dimethoxyethans umgeben und besitzt somit eine fast planare Koordination. Zwei *ortho*-Fluoratome sind mit dem Metallzentrum über koordinative Kontakte verbunden, die mit 297.3(1) und 303.8(1) pm sich gut in den Bereich für die K-F-Donor-Akzeptor-Bindung 280-320 pm^[198] einfügen. Gegenüber dem K-F-Abstand im KF-Kristall (266.4 pm) sind diese Abstände naturgemäß deutlich länger. Die Sauerstoffatome von DME bilden ebenso koordinative Kontakte zum Kalium aus, die mit 274.5(1) und 276.3(1) pm praktisch gleich sind. Das ist ähnlich dem Wert für die K-O-Bindung von 271.5(5) pm im Kaliumsalz des 3,5-Diphenylpyrazols $[K(3,5-Ph_2pz)(THF)]_6$ ^[199]. Der Abstand N(1)-K(1) beträgt 276.7(1) pm und ist somit etwas kürzer als die K-N-Bindung im metallierten cyclischen Dihydrotriazin $[K(\text{L}NCPH=N-C'Bu_2-N=CPh)](THF)_2$, die 280.6(8) pm lang ist^[200]. Die Kontakte K-F beeinflussen die C-F-Bindungslänge nur geringfügig: C(6)-F(5) ist mit 136.2(1) pm praktisch gleichlang mit der C(5)-F(4)-Bindung mit 135.1(2) pm.

K(1)-O(1)	274.5(1)	O(1)-K(1)-O(2)	61.36(4)
K(1)-O(2)	276.3(1)	O(1)-K(1)-N(1)	131.82(4)
K(1)-N(1)	276.7(1)	O(2)-K(1)-N(1)	154.52(4)
K(1)-F(5)	303.8(1)	O(1)-K(1)-F(10)	171.03(4)
K(1)-F(10)	297.3(1)	O(2)-K(1)-F(5)	125.42(4)
N(1)-C(1)	136.3(2)	F(10)-K(1)-F(5)	111.60(3)
C(5)-F(4)	135.1(2)	C(1)-K(1)-N(1)	115.88(10)
C(6)-F(5)	136.2(2)	C(1)-N(1)-C(7)	121.88(14)
		C(6)-F(5)-K(1)	107.36(10)
		C(12)-F(10)-K(1)	116.24(9)

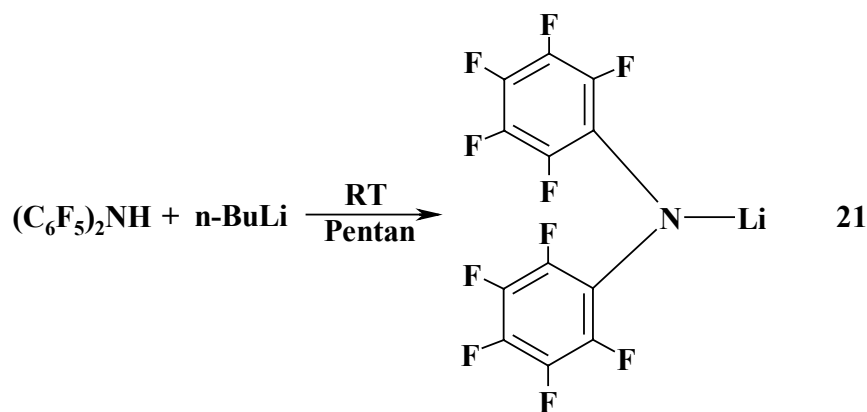
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **19**

Das lösungsmittelfreie Kaliumsalz $[\text{KN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **20** wurde aus der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ mit Benzylkalium in Pentan bei Raumtemperatur erhalten. Da die Reaktion heterogen verläuft, dauert die Bildung des Produktes etwas länger. Als Indikator für den vollständigen Umsatz dient hier Benzylkalium, dessen rote Farbe nach der Reaktion vollständig verschwindet. Das Produkt entsteht mit quantitativer Ausbeute als weißer Pentan-unlöslicher Feststoff.

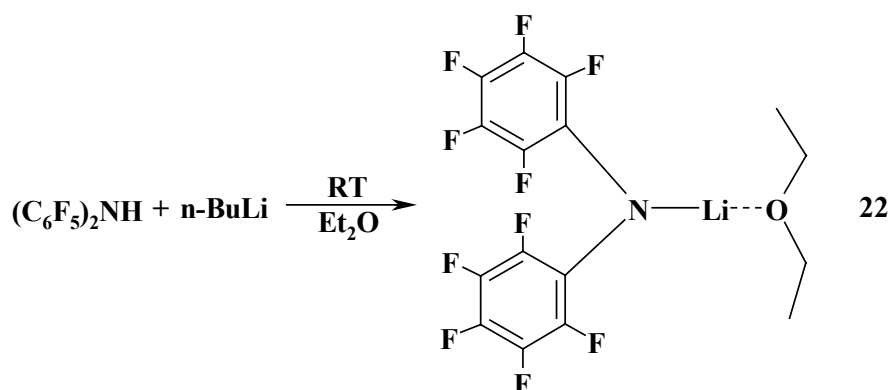


Da das Produkt in nicht-koordinierenden Lösungsmittel unlöslich ist, wurden die NMR-spektroskopischen Daten in einer d^8 -THF-Lösung aufgenommen. **20** weist drei Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum auf, die den *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluoratomen der C_6F_5 -Ringe zuzuordnen sind. Auch hier ist das spektroskopische Bild durch die freie Rotation der Perfluorarylsubstituenten zu erklären.

Wird $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ mit $n\text{-BuLi}$ in Pentan versetzt, so entsteht das Lithium-Analogon $[\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **21** in Form eines gelblichen, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffs:



21 besitzt eine geringe Löslichkeit in nicht koordinierenden Lösungsmitteln. Wird es aber mit Et_2O versetzt, kann der nach dem Abdampfen des Ethers entstandene Rückstand in Toluol gelöst werden. Die ^1H -NMR-Daten des Produktes weisen auf die Bildung des Etherates hin, die Anzahl der koordinierten Ether-Moleküle bleibt jedoch unbekannt. Nach den Ergebnissen der CHN-Analyse handelt es sich um das Mono-Etherat **22**. Das gleiche Produkt erhält man bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ mit $n\text{-BuLi}$ in Diethylether:



Um die Struktur von **22** genauer zu untersuchen, wurden die Einkristalle der Verbindung aus Toluol-Pentan in Form farbloser Nadeln gezüchtet. **22** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z=2$. Die Molekülstruktur von **22** im Kristall ist in Abb. 27 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

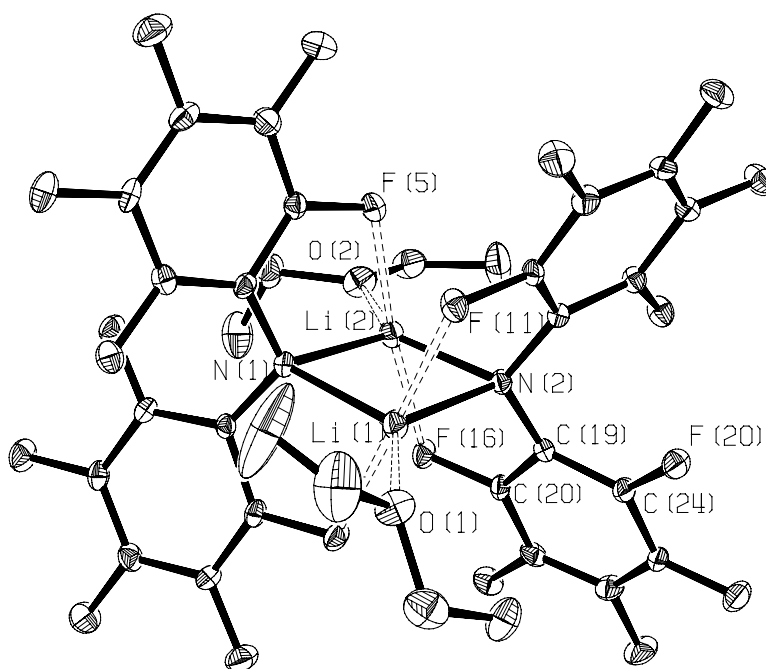


Abb. 27: Molekülstruktur von $[\text{Li}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{OEt}_2)]$ **22** im Kristall

22 hat im Kristall eine dimere Struktur mit einem nahezu planaren Li_2N_2 -Vierring. Das Dimer besitzt weder C_2 - noch C_s -Symmetrie. Jedes der zwei Metallzentren ist von zwei Stickstoffatomen der DFDPA-Liganden, von zwei *ortho*-Fluoratomen der C_6F_5 -Ringe und vom Sauerstoffatom des koordinierten Ethers umgeben und besitzt eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordination. Die C_6F_5 -Ringe oberhalb und unterhalb dieser Ebene sind paarweise parallel zueinander angeordnet, der Winkel $\text{C}(19)\text{-N}(2)\text{-Li}(1)$ beträgt $114.7(4)^\circ$. Die endocyclischen Winkel am Lithiumatom ($101.4(4)^\circ$) und am Stickstoffatom ($78.4(4)^\circ$) sind vergleichbar mit denen in $[\text{Li}_2(\text{NHC}_6\text{F}_5)_2(\text{THF})_4]$ ^[158] ($103.2(1)^\circ$ bzw. $76.8(1)^\circ$). Die

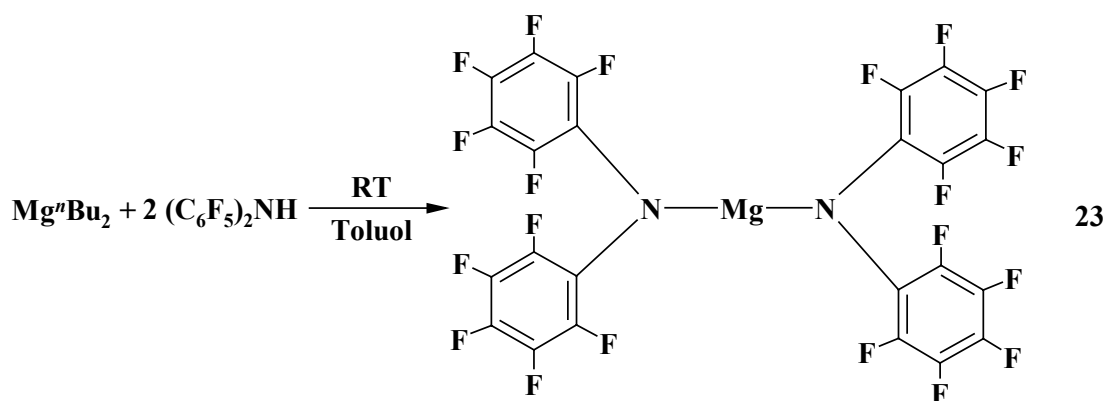
koordinativen Kontakte Li-F betragen im Durchschnitt 221.7 pm, was mit bereits bekannten Daten von 195-230 pm^[198] gut übereinstimmt. Die Bildung der Li-F-Kontakte hat keinen bedeutenden Einfluss auf die Bindungslänge C-F: C(24)-F(20) ist mit 136.8(5) pm praktisch genauso lang wie C(20)-F(16) mit 134.9(5) pm. Die Li-N-Abstände sind mit $\bar{\varnothing}$ 210.8 pm im Vergleich zu $\bar{\varnothing}$ 201.3 pm im ähnlich aufgebauten $[\text{Li}_2(\text{NPh}_2)_2(\text{OEt}_2)_2]$ ^[201] etwas verlängert, was auf den größeren sterischen Anspruch des C₆F₅-Substituenten in **22** zurückzuführen ist. Die Bindungen Li(1)-O(1) und Li(2)-O(2) liegen mit 198.9(10) und 193.0(9) pm im erwarteten Bereich^[198]. Der Abstand Li(1)-Li(2) beträgt 267.4(14) pm und ist somit zwar wesentlich geringer als die Summe der van-der-Waals Radien zweier Lithiumatome (410 pm^[202]); er ist aber deutlich länger als der in literaturbekannten Lithium-Amiden. So sind z.B. die Li-Li-Abstände in $[\text{Li}_2\{\text{N}(\text{CMe}_3)\text{Si}(\text{CMe}_3)_2\text{F}\}_2]$ 225.4(17)^[203] und in $[\text{Li}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiN}^t\text{Bu})_2\}]$ 243.3^[204] pm lang. Angesichts dessen kann der kurze Li(1)-Li(2) Abstand in **22** als Folge der geometrischen Anordnung der Atome betrachtet werden.

Li(1)-N(1)	211.7(10)	Li(1)-N(1)-Li(2)	78.4(4)
Li(1)-N(2)	210.8(10)	N(1)-Li(2)-N(2)	101.4(4)
Li(2)-N(1)	211.6(9)	Li(1)-N(2)-Li(2)	79.1(4)
Li(2)-N(2)	208.9(10)	N(1)-Li(1)-N(2)	100.7(4)
Li(1)-O(1)	198.9(10)	C(6)-F(5)-Li(2)	111.6(3)
Li(2)-O(2)	193.0(9)	C(12)-F(10)-Li(1)	111.4(4)
Li(1)-F(10)	224.0(9)	C(14)-F(11)-Li(1)	112.4(3)
Li(1)-F(11)	219.7(9)	C(20)-F(16)-Li(2)	111.8(3)
Li(2)-F(5)	219.6(9)	C(19)-N(2)-Li(1)	114.7(4)
Li(2)-F(16)	223.6(9)	O(1)-Li(1)-N(2)	130.9(5)
N(2)-C(19)	140.0(6)	O(1)-Li(1)-N(1)	128.3(5)
F(16)-C(20)	134.9(5)	O(2)-Li(2)-N(2)	143.2(5)
F(20)-C(24)	136.8(5)	O(2)-Li(2)-N(1)	115.4(4)
Li(1)-Li(2)	267.4(13)		

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **22**

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **22** sind aufgrund der freien Rotation der Perfluorarylringe drei Signale zu beobachten, wobei das Signal für die chemisch äquivalenten *ortho*-Fluoratome (-160.3 ppm) wegen der fluktuierenden Koordination zum Metallzentrum etwas stärker entschirmt sind als die anderen (F_{meta} -166.0, F_{para} -171.8 ppm).

Das Magnesium-Derivat von DFDPA-H erhält man, indem man das Amin mit ⁿBu₂Mg in Toluol reagieren lässt. Schon bei Raumtemperatur wird die Bildung des weißen Niederschlags von $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2]$ **23** beobachtet. Die ¹⁹F-NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach zwei Stunden in der Reaktionslösung keine Signale mehr, da das Produkt unlöslich ist.



23 entsteht in quantitativer Ausbeute in sauberer Form. Das Produkt löst sich ausschließlich in koordinierenden Lösungsmitteln (Et_2O , THF). In d^8 -THF zeigt **23** im ^{19}F -NMR-Spektrum die für solche Systeme schon bekannte Serie aus drei Signalen, wobei die von den *ortho*-Fluoratomen tieffeldverschoben sind.

Wird **23** nun mit Et_2O versetzt, so entsteht das Etherat $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{OEt}_2)_2]$ **24**. Die Koordination von zwei Ether-Molekülen an Magnesium wurde durch die Elementar- und Kristallstrukturanalyse bestätigt.

Die Einkristalle von **24** wurden aus Et_2O -Pentan bei -30°C in Form farbloser Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pn a 2_1$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **24** im Kristall ist in Abb. 28 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

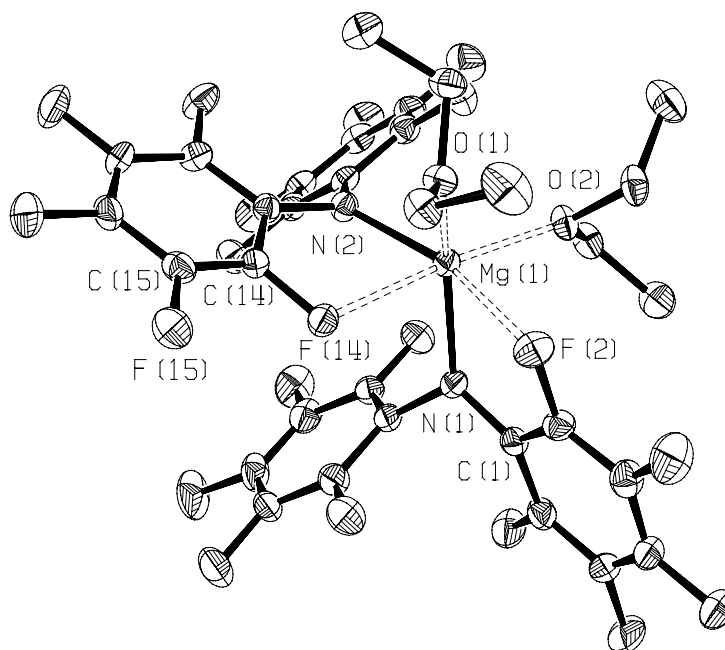


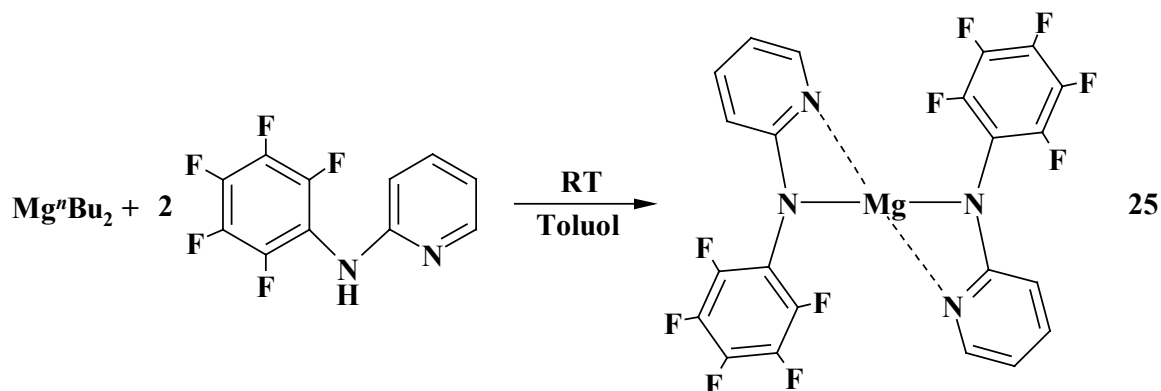
Abb. 28: Molekülstruktur von $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{OEt}_2)_2]$ **24** im Kristall

24 hat im Kristall eine monomere Struktur mit zwei am Magnesium koordinierten Ether-Molekülen. Das Magnesium-Atom ist von zwei Stickstoffatomen und zwei *ortho*-Fluoratomen der DFDPA-Liganden und von zwei Sauerstoffatomen der Ether-Moleküle umgeben und besitzt eine verzerrt oktaedrische Koordination mit drei Paaren *cis*-ständiger Ligandatome N(1), N(2) und O(1), O(2) bzw. F(2), F(14). Jeder der DFDPA-Liganden ist mit dem Metallzentrum über eine N-Mg-Bindung und einen koordinativen Kontakt F-Mg verbunden. Die C₆F₅-Ringe der DFDPA-Liganden in **24** sind aufgrund ihres sterischen Anspruchs propellerartig angeordnet. Die Mg-N-Bindungen entsprechen mit 207.39(19) und 209.7(2) pm Einfachbindungen und sind ähnlich den Durchschnittswerten Mg-N von 207.5 pm im dimeren Komplex [Mg(NPh₂){NPh(2-Pyr)}]₂^[205]. Nach unseren Kenntnissen gibt es bis jetzt keine Literaturangaben über die Länge der intramolekularen koordinativen Kontakte Mg-F, aber die Werte Mg(1)-F(2) 238.08(16) pm und Mg(1)-F(14) 232.24(14) pm sind wesentlich kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien von Magnesium und Fluor (337 pm^[202]). Die Bildung der F-Mg-Kontakte verursacht in **24** eine geringe Verlängerung der C-F Bindung: C(14)-F(14) ist mit 137.3(2) pm um etwa 3 pm länger als C(15)-F(15). Die Abstände Mg(1)-O(1) und Mg(1)-O(2) sind mit 208.6(2) und 204.3(2) pm als Donor-Akzeptor-Bindungen zu betrachten. Im Magnesium-Amid [Mg{N(SiMe₃)Dip}₂(OEt₂)] ist der Kontakt Mg-O 203.61(13) pm lang^[206].

Mg(1)-N(1)	207.39(19)	C(1)-N(1)-Mg(1)	118.37(16)
Mg(1)-N(2)	209.7(2)	N(1)-Mg(1)-N(2)	105.35(8)
Mg(1)-O(1)	208.6(2)	O(2)-Mg(1)-O(1)	94.82(6)
Mg(1)-O(2)	204.3(2)	N(1)-Mg(1)-O(1)	148.08(8)
F(2)-Mg(1)	238.08(16)	O(1)-Mg(1)-N(2)	94.93(7)
F(14)-Mg(1)	232.24(14)	O(2)-Mg(1)-N(1)	97.35(7)
C(1)-N(1)	138.3(3)	O(2)-Mg(1)-N(2)	117.23(7)
C(14)-F(14)	137.3(2)	C(2)-F(2)-Mg(1)	109.45(13)
C(15)-F(15)	134.2(3)	C(14)-F(14)-Mg(1)	107.94(11)

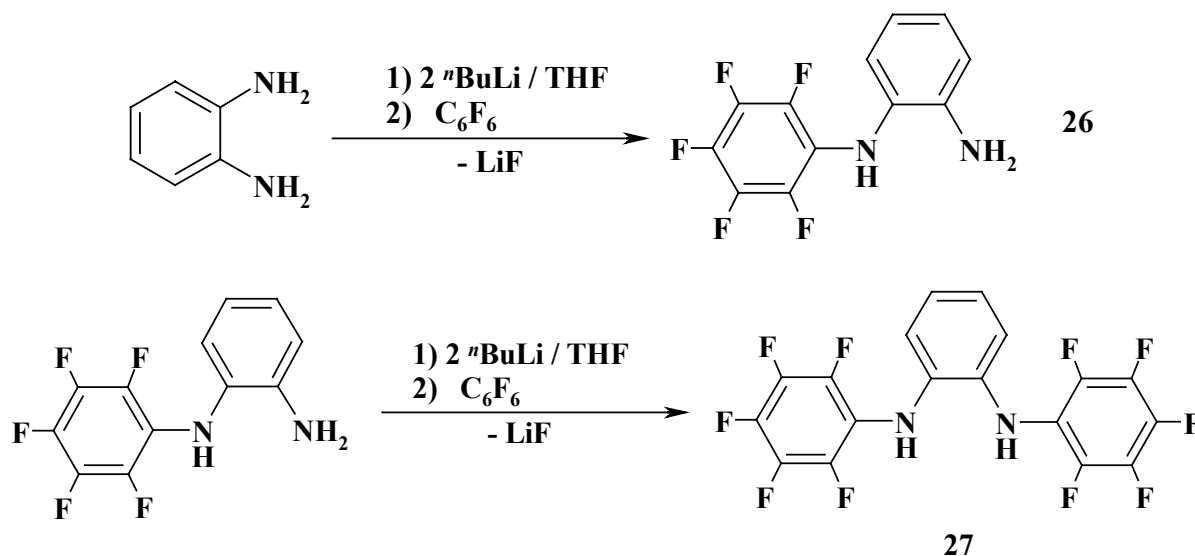
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **24**

Auf dem gleichen Weg wie (C₆F₅)₂NH lässt sich auch 2-Pentafluorphenylaminopyridin metallieren. Seine Umsetzung mit ⁿBu₂Mg in Toluol bei Raumtemperatur liefert [Mg{N(C₆F₅)(NC₅H₄)₂}] **25**:



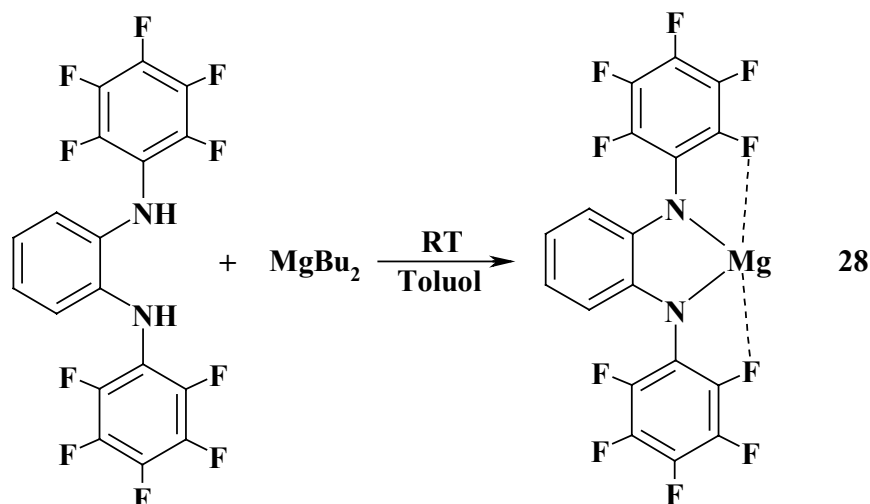
25 besitzt eine wesentlich bessere Löslichkeit als sein DFDPA-Analogon **23**. Die spektroskopischen Daten weisen aber auf ein kompliziertes Verhalten des Komplexes sowohl im Festkörper als auch in benzolischer Lösung hin. Das IR-Spektrum weist mehrere Absorptionsbanden im für C-F-Valenzschwingungen charakteristischen Bereich von $1150\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ auf. Im ^1H -NMR-Spektrum von **25** sind zwei Signale im aromatischen Bereich zu sehen, von denen eines wohl aufgrund der Rotation des Pyridyl-Rings stark verbreitert ist. Eine Serie von stark verbreiterten Signalen ist auch im ^{19}F -NMR-Spektrum zu beobachten, was wiederum für einen dynamischen Austausch in der Lösung spricht. Die Zuordnung der Peaks war in diesem Fall unmöglich. Die Versuche, ein interpretierbares ^{19}F - ^{19}F -COSY-Spektrum zu erhalten, sind gescheitert. Auch die Versuche, Einkristalle von **25** aus Toluol-Pentan bei -30°C zu erhalten, waren erfolglos.

Ein weiteres Ligandensystem, das untersucht wurde, ist N,N-bis-Pentafluorophenyl-1,2-diaminobenzol DFDAB- H_2 **27**. Obwohl seine Synthese bereits über die Reaktion von 1,2-Diaminobenzol mit K_2CO_3 in DMSO beschrieben war^[191], hat sich diese Route für unsere Zwecke als ungeeignet erwiesen. **27** sowie die monosubstituierte Verbindung **26** wurden über Metallierung mittels $n\text{BuLi}$ und anschließende Umsetzung mit C_6F_6 hergestellt.



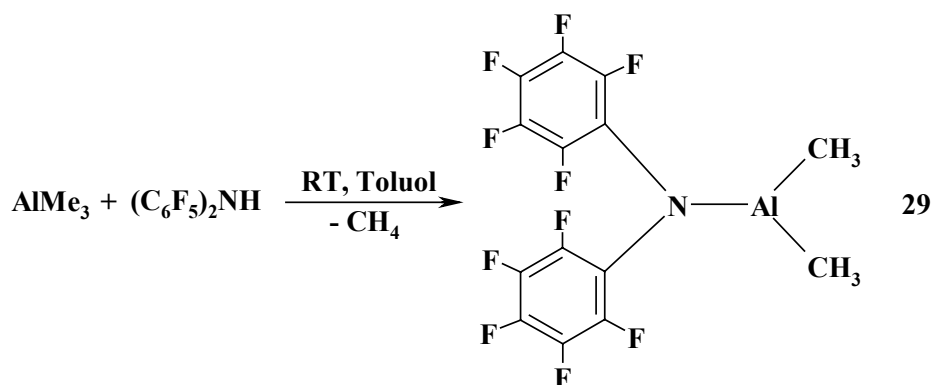
Die Synthese von **27** gelingt auch ohne Isolierung des Zwischenproduktes **26**. Dabei ist aber zu beachten, dass die Produkte eine höhere Acidität als 1,2-Diaminobenzol besitzen, was die Ausbeute stark beeinträchtigt - die höchste erzielbare Ausbeute beträgt dabei 50%. Es wurde allerdings ein besserer Syntheseweg für die Herstellung von **27** im eigenen Arbeitskreis erarbeitet, der die Ausbeute bis auf 85% ansteigen lässt^[207].

Bei der Umsetzung von **27** mit Dibutylmagnesium bei Raumtemperatur in Toluol entsteht der Magnesium-Komplex **28**, in dem die DFDAB-Gruppe als Chelatligand fungiert:



Auch hier wird eine komplizierte, in Lösung dynamische Struktur beobachtet. Im IR-Spektrum (Nujol) von **28** sind die Banden im für C-F-Valenzschwingungen charakteristischen Bereich $990\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ ^[208] (990 vs br, 1044 vs br, 1098 vs br) stark verbreitert. Die Lösung von **28** in C_6D_6 weist im ^1H - und ^{19}F -NMR Spektrum stark verbreiterte Signale auf (^1H : von 5.8 bis 7.8 ppm, ^{19}F : von -152 bis -167 ppm), die auf die gehinderte Rotation der C_6F_5 -Ringe, auf die Existenz mehrerer Konformerer und möglicherweise auf Mg-F-Kontakte hinweist. Das dynamische System kann aber zerstört werden, indem man **28** mit THF versetzt. Das Lösungsmittel koordiniert am Metallzentrum und verdrängt die schwächeren Mg-F-Kontakte. Dabei vereinfachen sich die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: die aromatischen Protonen erscheinen nun als ein scharfes Multiplett und die Fluoratome zeigen das schon bekannte Muster aus drei ebenso scharfen Signalen im Verhältnis 2:2:1.

Nächstes Ziel unserer Untersuchungen war die Synthese von Aluminium-Komplexen auf der Basis der fluorhaltigen Liganden. $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ demonstriert erwartungsgemäß eine hohe Reaktivität gegenüber Trimethylaluminium. Bereits bei Raumtemperatur bildet sich aus der Umsetzung in Toluol unter Methanabspaltung der monosubstituierte Komplex $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{CH}_3)_2]$ **29**:



Die ^{19}F -NMR-Daten des Produktes weisen hier auf ein C_2 - oder C_s -symmetrisches Molekül in der Lösung hin. Die Tatsache, dass die *ortho*-Fluoratome im Vergleich zu *meta*- und *para*-Spezies zu schwächerem Feld verschoben sind, lässt vermuten, dass sich auch in **29** die koordinativen F-M-Kontakte bilden. Außerdem ist nicht klar, ob der Komplex in der monomeren oder in der dimeren Form vorliegt: es ist bekannt, dass bei der Reaktion von Al_2Me_6 mit Ph_2NH die dimere Verbindung $[\text{Al}_2\text{Me}_5(\text{NPh}_2)]$ entsteht^[209]. Das analoge nicht-fluorierte Amid $[\text{Ph}_2\text{NAlMe}_2]$ existiert ebenso in Form eines Dimeren^[210]. Um dies zu prüfen, wurden die Einkristalle von **29** gezüchtet. Sie wurden aus Pentan bei Raumtemperatur in Form farbloser Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P } 2_1/c$ mit $Z=4$. Die Molekülstruktur von **29** im Kristall ist in Abb. 29 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

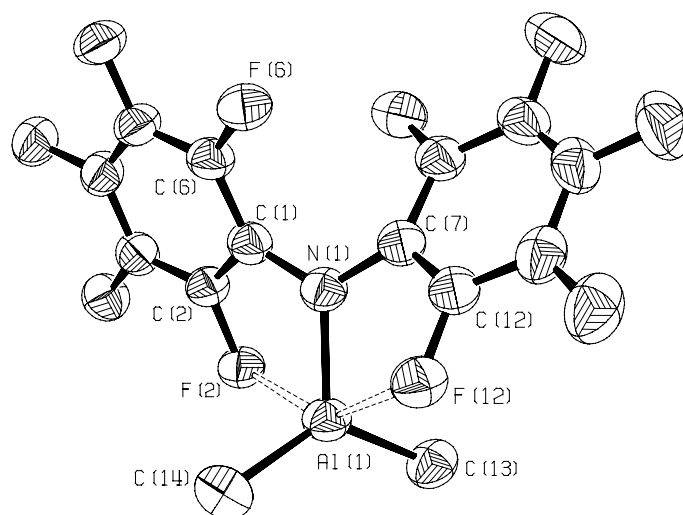


Abb. 29: Molekülstruktur von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{CH}_3)_2]$ **29** im Kristall

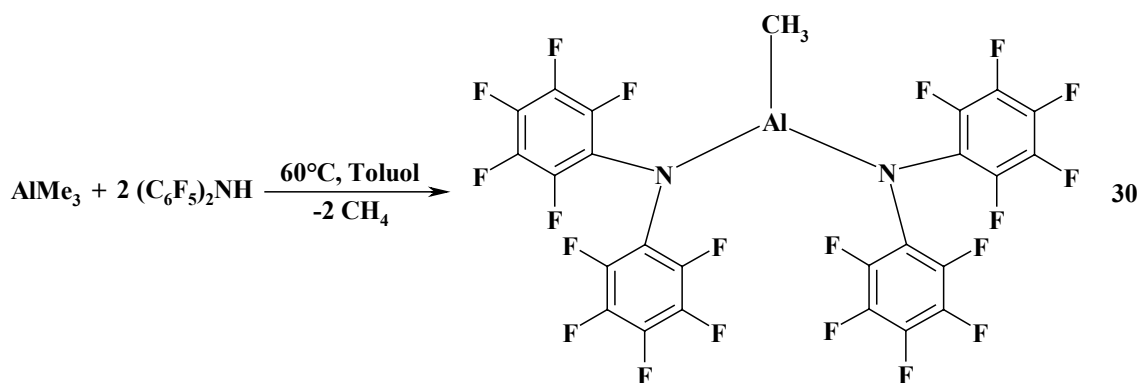
29 besitzt im Kristall eine monomere Struktur. Das Aluminiumatom ist hier von zwei Kohlenstoffatomen der Methylgruppen, von einem Stickstoffatom und von zwei Fluoratomen des DFDPA-Liganden umgeben und besitzt somit eine verzerrt trigonal-bipyramidale

Koordination. Die Fluoratome nehmen in **29** die axialen Positionen ein. Aufgrund ihres sterischen Anspruchs sind die C₆F₅-Ringe verdrillt angeordnet. Die Abstände Al(1)-C(13) und Al(1)-C(14) sind mit 192.2(3) und 192.0(3) pm geringfügig verlängert im Vergleich zu den terminalen Al-C-Bindungen in [Al₂Me₅(NPh₂)] (Ø 194.8 pm^[209]). Der Abstand Al(1)-N(1) beträgt 187.2(2) pm und ist somit etwas länger als die Al-N-Bindung in [^tBu₂AlNMe₂] (182.3(4) pm^[211]). Diese Verlängerung kann durch den sterischen Anspruch des DFDPA-Liganden sowie durch die Bildung der koordinativen Al-F-Kontakte verursacht sein. Die Tatsache, dass die Abstände Al(1)-F(2) und Al(1)-F(12) mit 236.3(2) und 247.4(1) pm deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien des Aluminiums und Fluors sind (362 pm^[202]), lässt die Existenz solcher koordinativer Wechselwirkungen vermuten. Dafür spricht auch die Verlängerung der Bindungen C(2)-F(2) und C(12)-F(12), die mit 137.3(3) und 137.4(3) pm etwa um 3 pm länger sind, als die Abstände von C-Atomen zu den nicht-koordinierten Fluor-Spezies. In der Literatur wird allerdings über wesentlich kürzere Al-F-Koordinationskontakte in Verbindungen mit höherem ionischen Anteil berichtet. In [{C₅Me₄EtTiOF}₂]₂·3AlMe₃ betragen z.B. die Al-F-Abstände 188 pm im Durchschnitt^[212].

Al(1)-N(1)	187.2(2)	C(14)-Al(1)-C(13)	128.45(14)
C(13)-Al(1)	192.2(3)	N(1)-Al(1)-C(13)	114.34(12)
C(14)-Al(1)	192.0(3)	N(1)-Al(1)-C(14)	117.15(13)
Al(1)-F(2)	236.3(2)	N(1)-Al(1)-F(2)	75.40(8)
Al(1)-F(12)	247.4(1)	C(14)-Al(1)-F(2)	94.56(12)
C(1)-N(1)	138.8(3)	C(13)-Al(1)-F(2)	100.44(10)
C(7)-N(1)	139.4(3)	C(2)-F(2)-Al(1)	104.19(14)
C(2)-F(2)	137.3(3)	C(12)-F(12)-Al(1)	100.95(14)
C(12)-F(12)	137.4(3)	C(1)-N(1)-C(7)	123.0(2)
C(6)-F(6)	134.0(3)	C(1)-N(1)-Al(1)	118.43(16)
		C(7)-N(1)-Al(1)	118.47(17)

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **29**

29 dismutiert in toluolischer Lösung beim Erwärmen. Nach 30 min bei 60°C entsteht laut NMR-Daten der bis-substituierte Komplex [Al{N(C₆F₅)₂}₂(CH₃)] **30**, der auch aus der Umsetzung von Me₃Al mit (C₆F₅)₂NH im Verhältnis 1:2 bei 60°C gewonnen werden kann:



Interessant ist, dass bei der Umsetzung von Ph_2NH mit Me_3Al im Verhältnis 2:1 ein dimerer Komplex $[\{\text{Me}(\mu\text{-NPh}_2)\text{Al}\}_2\text{NPh}(\mu\text{-C}_6\text{H}_4)]$ mit verbrückenden Amido-Gruppen entsteht ^[213].

30 entsteht als weißer kristalliner Feststoff, der etwas schlechter pentanlöslich ist als **29**. Das Signal der Methylprotonen erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als Triplett, was die Folge der H-F-Wechselwirkung sein kann. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist die gewöhnliche Serie von drei Signalen zu sehen, wobei sich ihre Anordnung von der der Peaks in **29** unterscheidet.

Die Struktur von **30** wurde durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Pentan bei -30°C in Form farbloser Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z=2$. Die Molekülstruktur von **30** im Kristall ist in Abb. 30 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

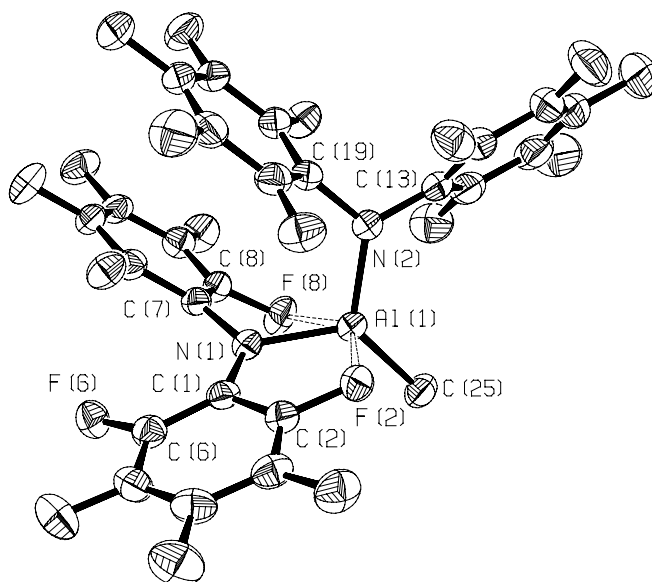


Abb. 30: Molekülstruktur von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)]$ **30** im Kristall

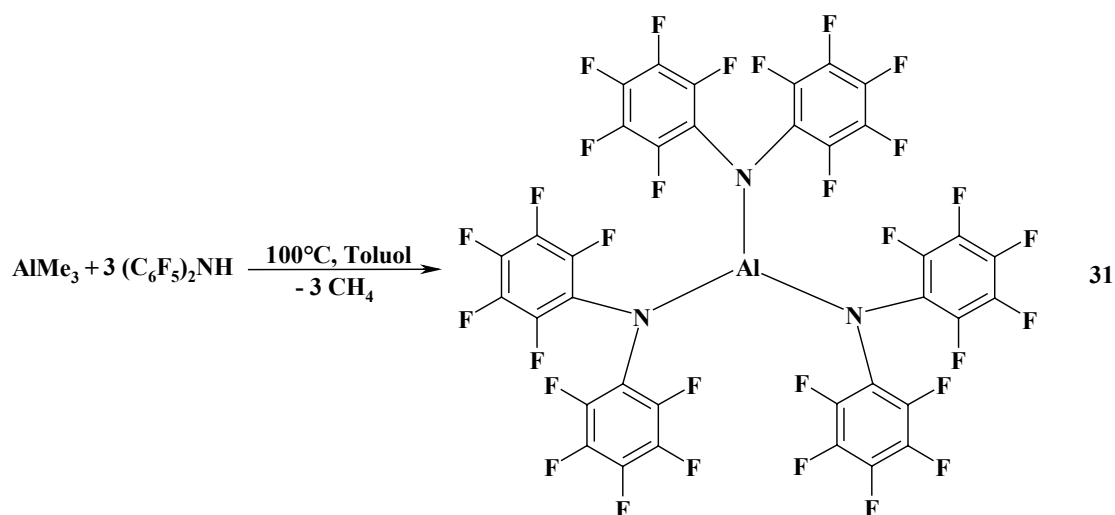
30 hat im Kristall eine monomere Struktur. Das Metallzentrum ist vom Kohlenstoffatom der Methylgruppe, von zwei Stickstoff- und zwei Fluoratomen der DFDPA-Liganden umgeben und besitzt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination. Interessant ist, dass nur einer der zwei DFDPA-Liganden die koordinativen Al-F-Kontakte ausbildet, während der andere

Substituent mit dem Aluminiumatom nur über die N-Al-Bindung verbunden ist. Die Perfluorphenylringe in den DFDPA-Spezies sind propellerartig angeordnet, wobei zwei C_6F_5 -Gruppen aus unterschiedlichen Ligandeneinheiten parallel zueinander sind. Die Bindung Al(1)-C(25) ist mit 191.2(2) pm ist im Vergleich zum Al-C-Abstand von 197.0(3) pm in $[MesAl\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ ^[214] etwas verkürzt. Die Abstände Al-N und Al-F sind unterschiedlich lang, was wohl am sterischen Anspruch der DFDPA-Substituenten liegt. Im Durchschnitt sind die Al-N-Bindungen in **30** mit 183.84 pm etwas länger als die Al-N-Bindungen in $[MesAl\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ ($\bar{\varnothing}$ 180.7 pm ^[214]). Die Abstände Al(1)-F(2) und Al(1)-F(8) sind mit 214.24(9) und 263.7(9) pm als lange Donor-Akzeptor-Kontakte zu betrachten. Interessant ist, dass die Bildung der Al-F-Kontakte zur Verlängerung der entsprechenden C-F-Bindung führt, wobei gilt, je kürzer der koordinative Kontakt ist, desto größer ist die Verlängerung. So beträgt die Bindung C(2)-F(2) 138.2(2) pm und ist somit um etwa 4 pm länger als die anderen C-F-Bindungen. Die Bindung C(8)-F(8) ist dabei mit 134.9(2) pm nur um etwa 1 pm verlängert.

Al(1)-N(1)	185.9(1)	N(2)-Al(1)-N(1)	106.31(5)
Al(1)-N(2)	181.8(1)	N(1)-Al(1)-C(25)	126.38(7)
Al(1)-F(2)	214.24(9)	N(2)-Al(1)-C(25)	125.56(7)
Al(1)-F(8)	263.7(9)	N(1)-Al(1)-F(2)	80.18(4)
C(25)-Al(1)	191.2(2)	N(2)-Al(1)-F(2)	103.96(5)
C(1)-N(1)	138.9(2)	C(25)-Al(1)-F(2)	97.93(6)
C(7)-N(1)	140.3(2)	C(2)-F(2)-Al(1)	109.21(7)
C(13)-N(2)	141.9(2)	C(8)-F(8)-Al(1)	97.32(7)
C(19)-N(2)	142.4(2)	C(1)-N(1)-C(7)	122.84(11)
C(2)-F(2)	138.2(2)	C(1)-N(1)-Al(1)	117.88(9)
C(8)-F(8)	134.9(2)	C(7)-N(1)-Al(1)	118.62(9)
C(6)-F(6)	134.0(2)	C(13)-N(2)-C(19)	113.64(11)
		C(13)-N(2)-Al(1)	124.22(9)
		C(19)-N(2)-Al(1)	122.04(9)
		N(1)-Al(1)-F(8)	69.81(6)
		N(2)-Al(1)-F(8)	100.05(6)
		C(25)-Al(1)-F(8)	87.35(6)

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **30**

Um den tris-DFDPA-Aluminium-Komplex $[Al\{N(C_6F_5)_2\}_3]$ **31** zu erhalten, wurde Trimethylaluminium mit $(C_6F_5)_2NH$ im Verhältnis 1:3 umgesetzt. Nach 36-stündigem Rühren bei 100°C in Toluol wird laut ^{19}F -NMR-Reaktionskontrolle ein Umsatz von 25% erreicht. Überraschenderweise ändert sich dies auch nicht nach weiterem 24h-stündigen Rühren unter Rückfluss. Die pentan-unlösliche Verbindung **31** wurde mit einer Gesamtausbeute von 17% isoliert.



Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **31** sind drei Signale zu beobachten, was auf eine ungehinderte Rotation der C_6F_5 -Ringe in Lösung hinweist. Interessant ist, dass der Unterschied in den chemischen Verschiebungen zwischen den Signalen der *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluoratome in der Reihe $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{CH}_3)_2]$ **29** - $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)]$ **30** - $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **31** sukzessiv abnimmt (Tab. 22). Dies kann am zunehmenden sterischen Anspruch und als Folge daraus an der Abschwächung der Al-F-Wechselwirkungen liegen. Generell ist in DFDPA-Komplexen eine stärkere Aufspaltung der ^{19}F -NMR Signale im Vergleich zum freien Liganden festzustellen, wobei die relativen Positionen der *meta*- und *para*-Fluoratome sich ändern können.

	29	30	31	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$
$\delta_{\text{F}}(\text{ortho})$	-152.8	-152.8	-153.1	-154.8
$\delta_{\text{F}}(\text{meta})$	-162.0	-161.4	-161.1	-163.0
$\delta_{\text{F}}(\text{para})$	-161.5	-162.0	-158.6	-163.9

Tab. 22: ^{19}F -NMR chemische Verschiebungen der Aluminium-DFDPA-Amide und des DFDPA-Liganden

Um den Zusammenhang zwischen den NMR- und Kristallstrukturdaten zu überprüfen, wurden die Einkristalle von **31** gezüchtet. Sie wurden aus Toluol-Pentan bei -30°C in Form farbloser Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit $Z=2$. Die Molekülstruktur von **31** im Kristall ist in Abb. 31 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

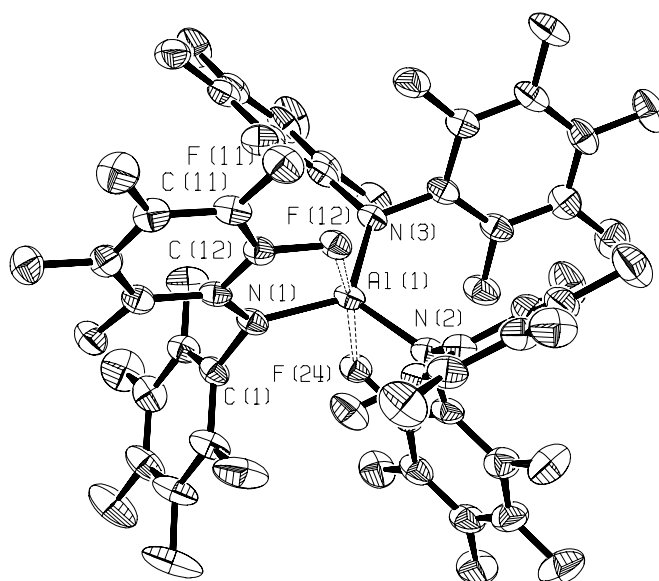


Abb. 31: Molekülstruktur von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **31** im Kristall

Al(1)-N(1)	184.3(2)	N(2)-Al(1)-N(1)	123.67(10)
Al(1)-N(2)	184.0(2)	N(3)-Al(1)-N(1)	120.10(9)
Al(1)-N(3)	180.5(2)	N(3)-Al(1)-N(2)	116.23(10)
Al(1)-F(12)	208.40(13)	N(1)-Al(1)-F(12)	82.08(7)
Al(1)-F(24)	206.00(13)	N(2)-Al(1)-F(12)	90.57(7)
N(1)-C(1)	142.8(3)	N(3)-Al(1)-F(12)	97.10(7)
C(11)-F(11)	133.8(3)	N(1)-Al(1)-F(24)	90.41(7)
C(12)-F(12)	139.0(3)	N(2)-Al(1)-F(24)	82.71(7)
C(24)-F(24)	138.7(3)	N(3)-Al(1)-F(24)	97.97(7)
		F(24)-Al(1)-F(12)	164.93(6)
		C(12)-F(12)-Al(1)	110.11(11)
		C(24)-F(24)-Al(1)	110.15(11)
		C(1)-N(1)-Al(1)	125.18(14)

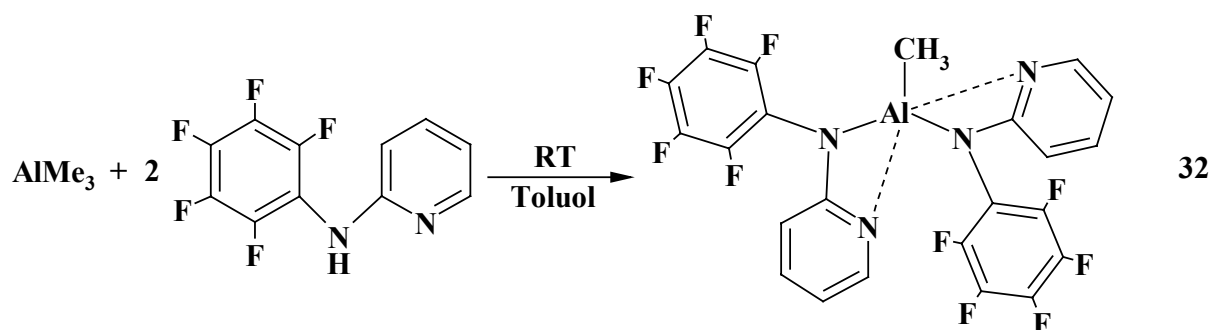
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **31**

Die Verbindung hat im Kristall eine monomere Struktur. Das Metallzentrum in **31** ist von drei Stickstoff- und zwei Fluoratomen der DFDPA-Liganden umgeben und besitzt somit eine verzerrt trigonal-bipyramidale N_3F_2 -Koordination. Aufgrund des sterischen Anspruchs der $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}$ -Liganden sind die Pentafluorphenyl-Ringe in **31** propellerartig angeordnet. Zwei *ortho*-Fluoratome verschiedener DFDPA-Liganden bilden die koordinativen Kontakte F(12)-Al(1) 208.40(13) und F(24)-Al(1) 206.00(13) pm zum Aluminiumatom aus, die im Vergleich zu denen in **29** und **30** und im Einklang mit der sterischen Entschirmung $\delta_{\text{F}}(\text{ortho})$ wesentlich kürzer sind. Die dritte DFDPA-Einheit ist mit dem Zentralatom nur über die Bindung N(3)-Al(1) verbunden, wobei diese mit 180.5(2) pm etwas kürzer als die Al-N-Abstände der κ^2 -gebundenen Gruppen ist: Al(1)-N(1) und Al(1)-N(2) betragen 184.3(2) und

184.0(2) pm. Die Al-N-Abstände in **31** sind im Vergleich zu 178(2) pm in $[\text{Al}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[215] und \varnothing 179.6 pm in $[\text{Al}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3]$ ^[214] etwas verlängert, was einerseits auf den größeren sterischen Anspruch der DFDPA-Gruppierung, andererseits auf ihre schwächere Donorstärke zurückzuführen ist. Die Bildung der koordinativen Al-F-Kontakte schwächt auch hier die entsprechenden C-F-Bindungen: C(12)-F(12) und C(24)-F(24) sind im Vergleich zu den anderen C-F Bindungen um etwa 5-6 pm verkürzt.

Es ist also insgesamt festzustellen, dass mit dem wachsenden sterischen Anspruch in der Reihe $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{CH}_3)_2]$ **29** - $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)]$ **30** - $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **31** die Wechselwirkungen zwischen den Liganden und dem Aluminiumatom immer schwächer werden, wobei sich auch der Bindungsmodus der DFDPA-Gruppierungen ändert.

2-Pentafluorophenylaminopyridin weist im Vergleich zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ einige Unterschiede in der Reaktivität gegenüber Trimethylaluminium auf. Bei Raumtemperatur kann die Metallierung des Liganden nach dem ersten Substitutionsschritt nicht angehalten werden. Auch bei der 1:1-Umsetzung wurde der bis-substituierte Komplex $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{CH}_3)]$ **32** isoliert:



Im ^1H -NMR-Spektrum von **32** sind vier Multipletts der Pyridylprotonen im aromatischen Bereich und ein Singulett der Methylgruppe bei 0 ppm zu sehen. Die Fluoratome erscheinen im ^{19}F -NMR-Spektrum als drei Peaks, wobei das Signal der *ortho*-Fluoratome stark verbreitert und zu schwächerem Feld verschoben ist. Diese Verbreiterung kann durch die gehinderte Rotation der C_6F_5 -Ringe um die C-N-Achse verursacht werden.

Die Struktur von **32** wurde durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Pentan bei -30° in Form farbloser Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z=2$. Die Molekülstruktur von **32** im Kristall ist in Abb. 32 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

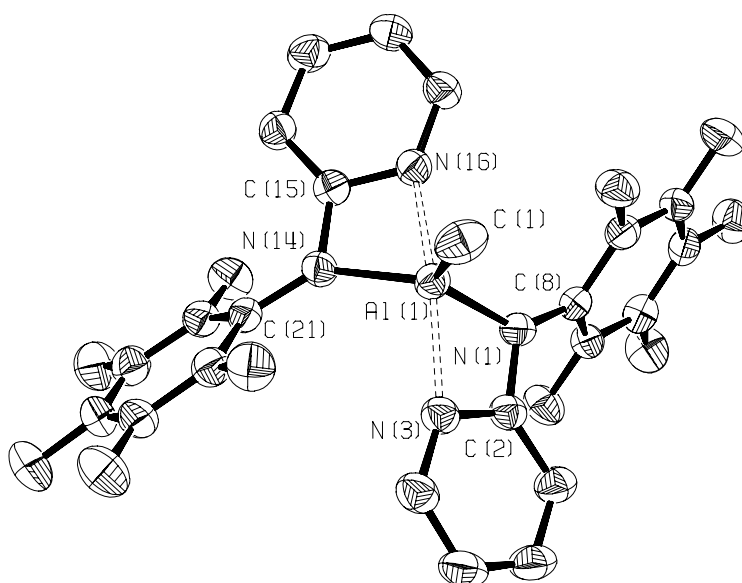


Abb. 32: Molekülstruktur von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{CH}_3)]$ **32** im Kristall

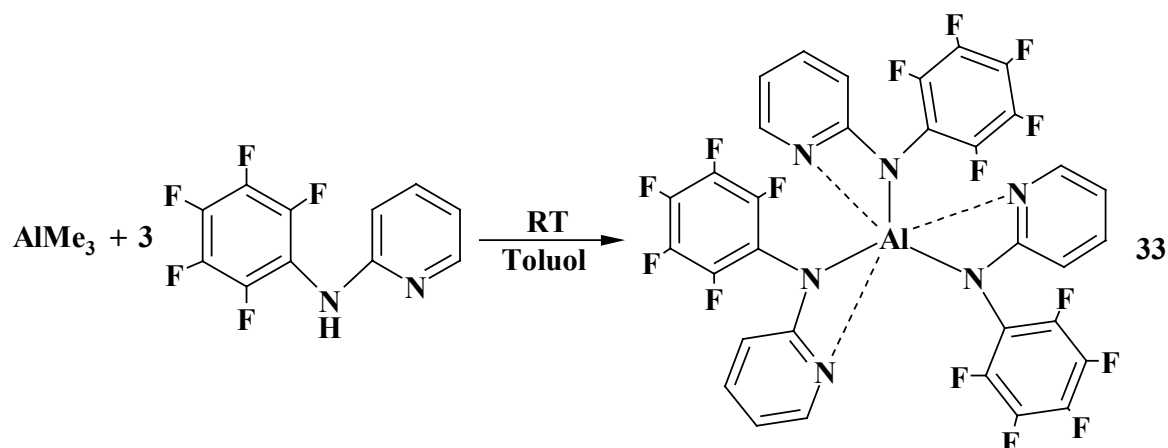
Al(1)-N(1)	191.2(1)	N(1)-Al(1)-C(1)	120.9(1)
Al(1)-N(14)	191.5(1)	N(1)-Al(1)-N(14)	117.8(1)
Al(1)-N(3)	205.8(1)	N(14)-Al(1)-C(1)	121.3(1)
Al(1)-N(16)	205.3(13)	N(14)-Al(1)-N(16)	66.6(1)
C(1)-Al(1)	194.7(2)	N(1)-Al(1)-N(3)	66.6(1)
C(2)-N(1)	136.8(2)	N(16)-Al(1)-N(3)	155.7(1)
C(8)-N(1)	138.9(2)	C(2)-N(1)-C(8)	124.2(1)
C(15)-N(14)	137.5(2)	C(2)-N(1)-Al(1)	96.0(1)
C(21)-N(14)	138.5(2)	C(15)-N(14)-C(21)	124.9(1)
		C(21)-N(14)-Al(1)	139.1(1)

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **32**

Das Aluminiumatom im Molekül von **32** ist von den vier Stickstoffatomen der PFAP-Liganden und von dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe umgeben und besitzt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination. Aufgrund des sterischen Anspruchs sind die C_6F_5 - und Pyridyl-Ringe der Liganden nicht coplanar sondern propellerartig angeordnet. Die zwei Stickstoffatome der PFAP-Liganden bilden die Einfachbindungen zum Metallzentrum aus und nehmen zusammen mit dem Methyl-Kohlenstoffatom die äquatorialen Positionen ein. Die Pyridyl-Stickstoffatome sind im Koordinationspolyeder axial angeordnet. Interessant ist, dass in der Struktur von **32** keine Al-F-Wechselwirkungen beobachtet werden. Die sind anscheinend durch die stärkeren koordinativen Al- N_{Pyr} -Kontakte verdrängt worden. Die Abstände Al(1)-N(16) und Al(1)-N(3) sind mit 205.26(13) und 205.76(13) pm etwas länger als die in $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$ **33** (\varnothing 202.5 pm^[192]). Die zwei anderen Al-N-Bindungen sind wesentlich kürzer und entsprechen mit 191.23(12) und 191.48(13) pm

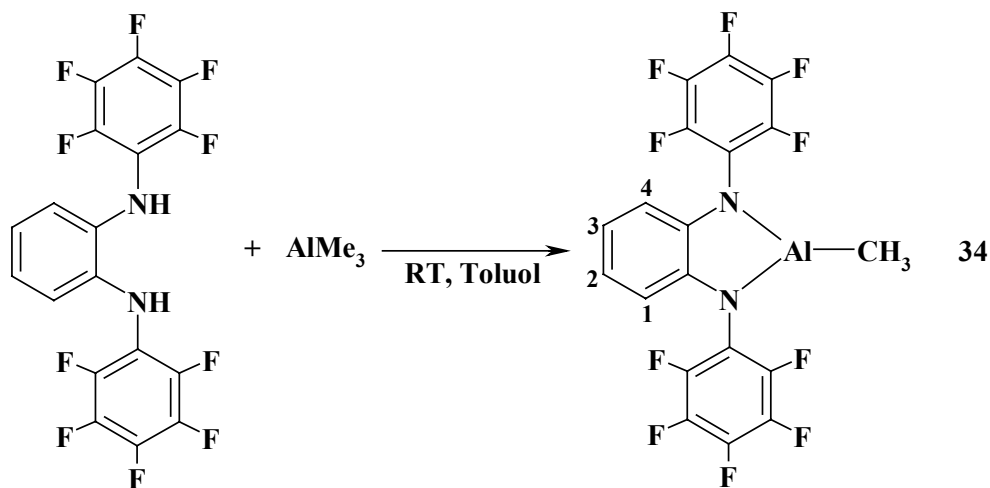
Einfachbindungen. Sie sind somit um etwa 5 pm kürzer als die Al-N_{Amid}-Abstände in **26** (\varnothing 195.9 pm).

Beim Erwärmen von **32** in toluolischer Lösung bildet sich unter Dismutierung der tris-substituierte Komplex $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$ **33**, der auch direkt bei der Umsetzung von AlMe_3 mit drei Äquivalenten 2-Pentafluorphenylaminopyridin entsteht:



Nachdem **33** synthetisiert worden war, hat sich herausgestellt, dass die Verbindung bereits seit 1998 bekannt ist, ihre Synthese und Eigenschaften sind in der Arbeit von C. Wang^[192] beschrieben.

N,N-bis-Pentafluorphenyl-1,2-diaminobenzol **27** reagiert mit Trimethylaluminium bei Raumtemperatur unter Bildung von Chelatkomplex $[\text{Al}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)]$ **34**:



Das Produkt entsteht als weißes schlecht in Toluol lösliches Pulver. Im IR-Spektrum von **34** sind mehrere $\nu(\text{C-F})$ -Absorptionsbanden im Bereich $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal der am Aluminium gebundenen Methylgruppe bei -0.35 ppm in Form eines Multipletts mit einem komplizierten Kopplungsmuster, das durch Wechselwirkungen mit mehreren Fluoratomen zustande kommt. Im aromatischen Bereich sind überraschenderweise drei Signale im Verhältnis 1:2:1 zu sehen, die laut der

spektroskopischen Daten des zweidimensionalen ^1H - ^1H -COSY-NMR Spektrums folgendermaßen interpretiert werden können. Aufgrund der intramolekularen H-F-Wechselwirkungen entstehen in der C_6H_4 -Einheit zwei chemisch nicht äquivalente *ortho*-H-Atome 1 und 4, sowie zwei nicht äquivalente *meta*-H-Atome 2 und 3. Zufälligerweise sind die chemischen Verschiebungen der Protonen 1 und 3 sehr ähnlich, so dass sie als ein Peak mit der Gesamtintensität zwei erkannt werden. In einem hochaufgelösten 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum sind tatsächlich alle vier unterschiedlichen Protonen des C_6H_4 -Rings erkennbar.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **34** erscheinen überraschenderweise zehn Signale mit gleicher relativer Intensität. Das weist darauf hin, dass alle Fluoratome im System unterschiedlich sind. Im hochaufgelösten ^{19}F -NMR-Spektrum weisen alle Signale eine komplizierte feine Kopplungsstruktur auf. Eines der Signale ist in Abb. 33 aufgeführt.

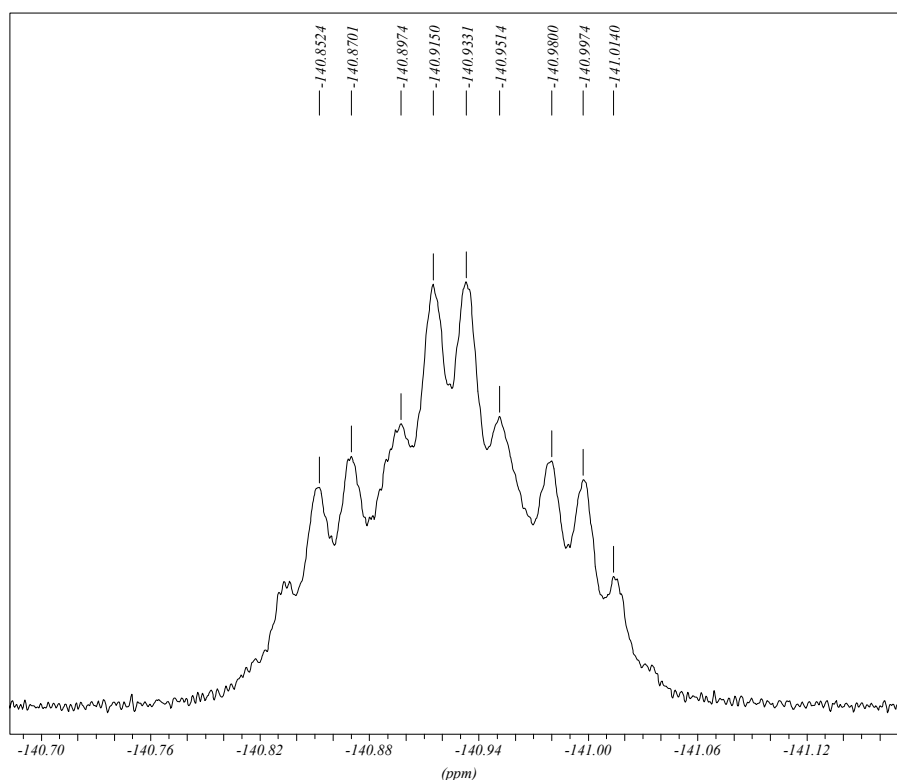


Abb. 33: ^{19}F -NMR-Signal des *ortho*-Fluoratoms F_1 in **34**

Um die Zuordnung der Fluor-Signale zu ermöglichen, wurde das zweidimensionale ^{19}F - ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 34 dargestellt:

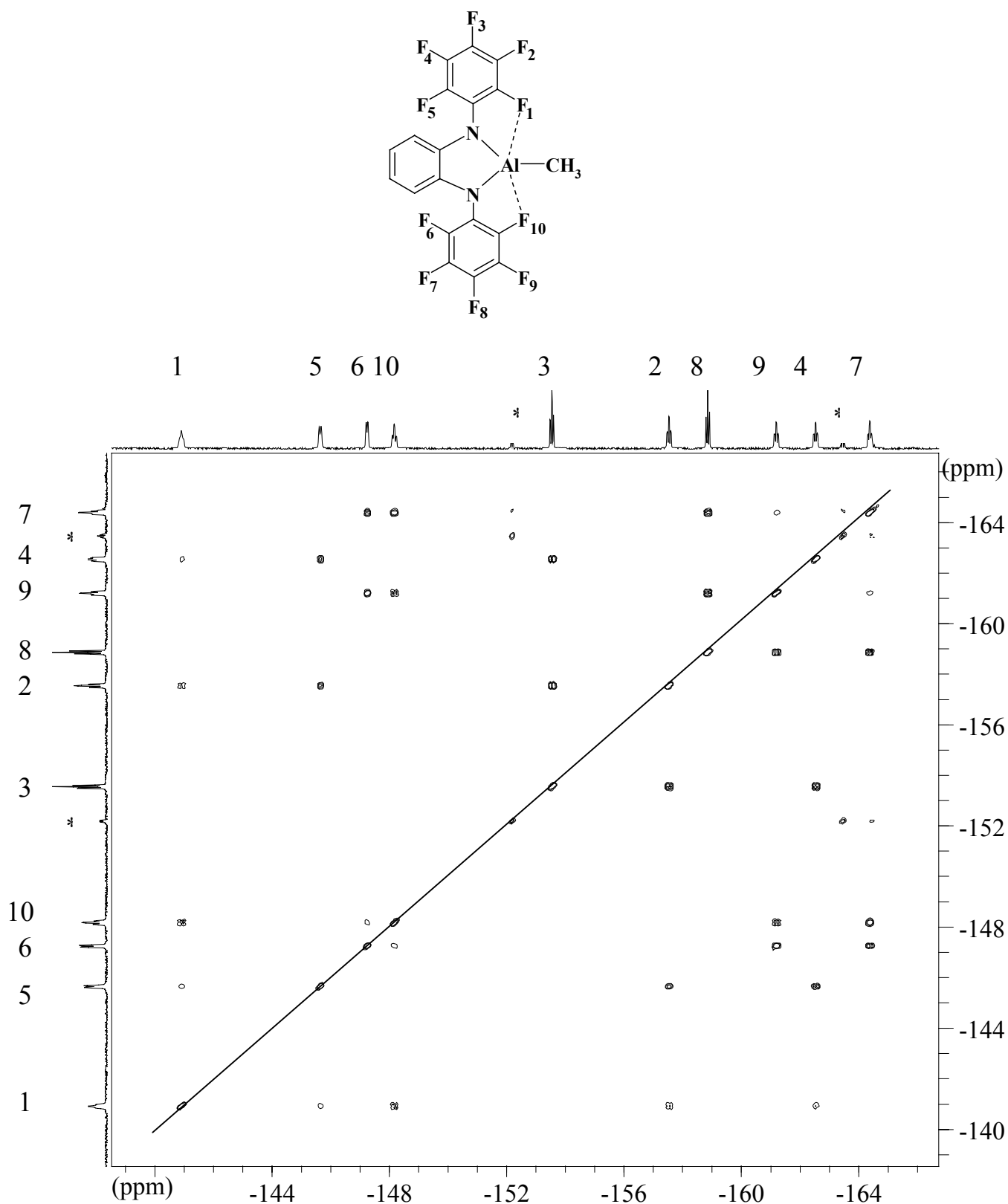
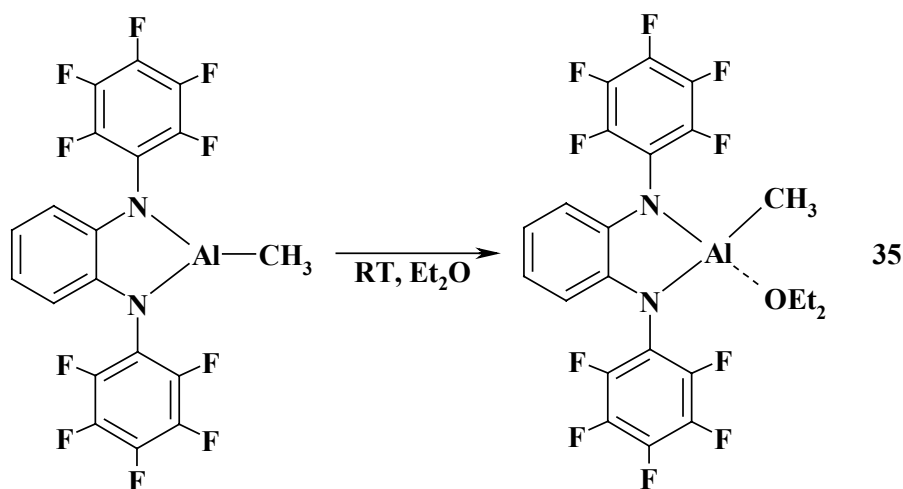


Abb. 34: Zweidimensionales ^{19}F - ^{19}F -NMR-Spektrum von **34** (400 MHz)

Anhand der Kreuzpeaks sieht man deutlich, dass praktisch jedes Fluoratom mit mehreren benachbarten Atomen koppelt. Das Atom F₁ in der *ortho*-Position eines C₆F₅-Rings weist Wechselwirkungen mit sogar vier anderen Fluor-Atomen, darunter auch mit F₁₀, das sich in

der *ortho*-Position des anderen Perfluorphenylrings befindet. Das kann nach unseren Vorstellungen nur dann erfolgen, wenn die beiden Fluoratome F₁ und F₁₀ über koordinative Kontakte mit dem Aluminiumatom verbunden sind. Im anderen Fall ist der Abstand zwischen ihnen zu groß, um die F₁-F₁₀ Kopplung zu beobachten. Die F₁₀-Al-F₁-Kopplung ist also ein indirekter Beweis für die Existenz von F₁₀-Al-F₁ Donor-Akzeptor-Al-F-Wechselwirkungen. Es wird vermutet, dass diese über eine unsymmetrische F₁₀-Al-F₁ Brückenbindung erfolgt, da nur so die Inäquivalenz der 10 Fluoratome erklärbar ist. Wir sehen eine intramolekulare unsymmetrische Al-F-Wechselwirkung sehr viel wahrscheinlicher als eine intermolekulare. Dies ist nach unseren Kenntnissen das erste Beispiel solcher koordinativen Kontakte in Lösung. Leider waren die Versuche, Einkristalle von **34** zu erhalten, erfolglos. Das liegt wohl an der geringen Löslichkeit der Verbindung in nicht koordinierenden Lösungsmitteln, von denen C₆F₆ sich als das beste erwiesen hat. Beim Auflösen von **34** in d⁸-THF ändert sich das NMR-Bild vollständig. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint nun das Methyl-Signal als etwas verbreitertes Singulett, die aromatischen Protonen sind als zwei Multipletts gleicher Intensität zu beobachten. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist die für C₂-symmetrische, frei rotierende C₆F₅-Systeme charakteristische Serie aus drei Peaks zu sehen, wobei die *ortho*-Fluoratome stärker als die anderen F-Atome entschirmt sind. Das lässt darauf schließen, dass THF die schwächeren Al-F-Kontakte verdrängt und somit das System mit zehn nicht äquivalenten F-Atomen aufhebt. Um das zu prüfen, wurde das Etherat [Al{(NC₆F₅)₂C₆H₄}(CH₃)(OEt₂)₂] **35** hergestellt.

35 entsteht bei der Zugabe von Et₂O zu **34**. Das Produkt zeigt eine wesentlich bessere Löslichkeit als **34** in nicht koordinierenden Lösungsmitteln.



Während das ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ von **35** das übliche Bild mit zwei Multipletts im aromatischen Bereich und einem Singulett für die CH₃-Gruppe aufweist, sind die Fluorsignale im ¹⁹F-NMR-Spektrum stark verbreitert. Das spricht für ein dynamisches Gleichgewicht

mehrerer Konformerer in Lösung. Scharfe ^{19}F -Signale erhält man, indem man eine Probe von **35** in d^8 -THF auflöst und vermisst.

Da keine Information über die Existenz von Al-F-Kontakten aus den spektroskopischen NMR-Daten bekommen werden konnte, wurde versucht, die Aufgabe mithilfe der Kristallstrukturanalyse zu lösen. Die Einkristalle von **35** wurden aus Et_2O -Pentan bei -30°C in Form farbloser Plättchen erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Molekülstruktur von **35** im Kristall ist in Abb. 35 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

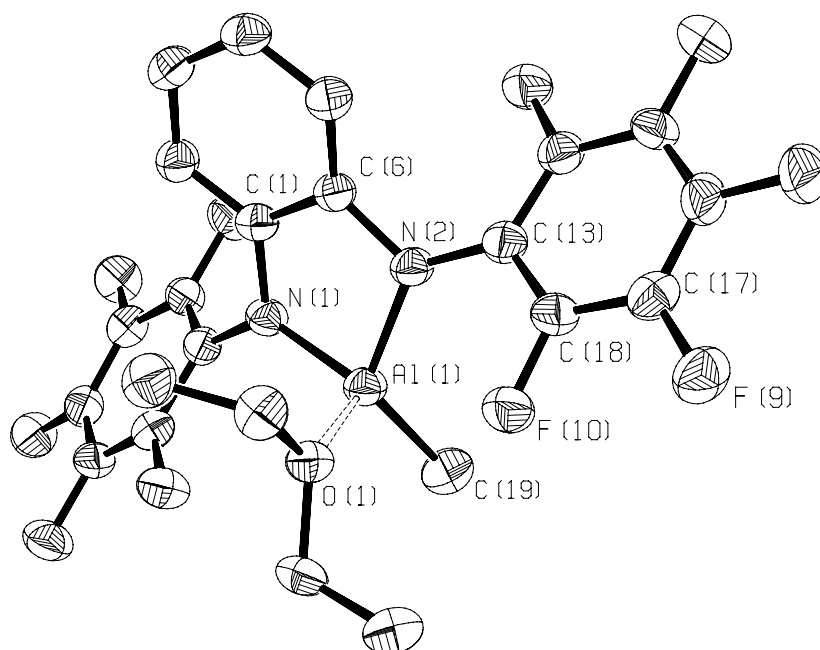


Abb. 35: Molekülstruktur von $[\text{Al}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)(\text{OEt}_2)]$ **35** im Kristall

Die Verbindung hat im Kristall eine monomere Struktur mit einem am Metallzentrum koordinierten Et_2O -Molekül. Das Aluminiumatom in **35** ist von den zwei Stickstoffatomen des DFDAB-Liganden, vom Kohlenstoffatom der Methylgruppe und von einem Sauerstoffatom des Ether-Moleküls umgeben und besitzt eine tetraedrische Koordination. Die Abstände $\text{Al}(1)\text{-N}(1)$ und $\text{Al}(1)\text{-N}(2)$ sind mit 186.1(2) und 186.6(2) pm etwas verlängert gegenüber den Al-N-Bindungen in $[\text{MesAl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (\varnothing 180.7 pm^[214]) und in $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)]$ **23** (\varnothing 183.8 pm, siehe oben). Die Bindung $\text{Al}(1)\text{-C}(19)$ ist mit 193.4(3) pm auch etwas länger als der Abstand Al-C 191.2(2) pm in **30**. Die Verlängerung der Bindungen Al-N und Al-C spricht für die sterische Spannung in **35**, die aufgrund des sterischen Anspruchs des DFDAB-Liganden zustande kommt. Die Länge der Donor-Akzeptor-Bindung $\text{Al}(1)\text{-O}(1)$ beträgt 187.6(2) pm und ist somit etwas kürzer als der Al-O-Abstand z.B. in $[\text{Et}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)(\text{OEt}_2)]$ (193.8(7) pm^[216]). Interessant ist, dass, obwohl

die Abstände zwischen dem Aluminium- und den *ortho*-Fluoratomen mit ca. 300 pm immer noch geringer als die Summe der van-der-Waals Radien dieser Elemente sind (362 pm^[202]), sie im Vergleich zu Al-F-Donor-Akzeptor-Bindungen in **29**, **30** und **31** etwa um 70-100 pm länger sind und somit kaum mehr als koordinative Kontakte betrachtet werden können. Für die Abwesenheit der Kontakte Al-F spricht auch die Tatsache, dass alle C-F-Abstände ungefähr gleich sind.

Al(1)-N(1)	186.1(2)	N(1)-Al(1)-N(2)	88.77(10)
Al(1)-N(2)	186.6(2)	N(1)-Al(1)-O(1)	108.69(10)
C(19)-Al(1)	193.4(3)	N(2)-Al(1)-O(1)	105.53(10)
Al(1)-O(1)	187.6(2)	N(1)-Al(1)-C(19)	121.37(13)
C(1)-N(1)	142.3(3)	N(2)-Al(1)-C(19)	122.29(13)
C(6)-N(2)	143.8(3)	O(1)-Al(1)-C(19)	108.13(13)
C(13)-N(2)	140.7(3)	C(1)-N(1)-Al(1)	109.7(2)
C(17)-F(9)	134.9(3)	C(13)-N(2)-C(6)	119.7(2)
C(18)-F(10)	135.6(3)	C(6)-N(2)-Al(1)	109.3(2)
		C(13)-N(2)-Al(1)	130.8(2)

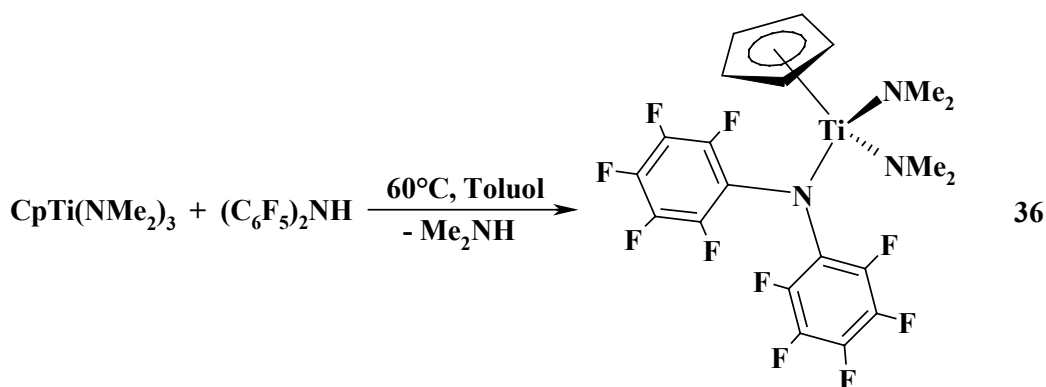
Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **35**

Insgesamt wurde also festgestellt, dass in Metallkomplexen der Hauptgruppenelemente mit Pentafluoranilid-Liganden das Zentralatom durch zusätzliche Donor-Akzeptor-M-F-Wechselwirkungen stabilisiert wird, wobei diese relativ schwach sind und bei der Einführung anderer Basen (so wie Et₂O, THF oder Pyridyl-Gruppierung) durch stärkere koordinative Kontakte (z.B. M-O oder M-N) verdrängt werden können.

2.2 Amide des Titans, Zirkoniums und Vanadiums

Da die Komplexe der frühen Übergangsmetalle als potentielle Katalysatoren in der Olefinpolymerisation^[22] und ringöffnenden Polymerisation (ROP) von Oxacyclen^[217] interessant sind, sollte in diesem Teil der Arbeit nicht nur die Synthese der fluorhaltigen Metallamide, sondern auch die anwendungsorientierte Aktivierungsuntersuchung der synthetisierten Spezies verfolgt werden.

Als erste Zielverbindungen wurden hier die Halbsandwich-Titankomplexe gewählt. (C₆F₅)₂NH reagiert mit CpTi(NMe₂)₃ bei 60°C in Toluol unter Dimethylamin-Abspaltung:



Interessant ist, dass die Umsetzung des Kalium-Salzes $[\text{K}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{DME})]$ **19** mit CpTiCl_3 zu einer unsauberen Reaktion führt. **36** entsteht dagegen mit einer guten Ausbeute ($>90\%$) und kann dank seiner sehr guten Löslichkeit in Pentan durch Umkristallisation gut gereinigt werden. Erwartungsgemäß wird im ^{19}F -NMR-Spektrum von **36** das schon bekannte Muster aus drei Signalen beobachtet, wobei die der *ortho*-F-Atome ins schwächere Feld verschoben sind. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Cp-Protonen als Singulett. Obwohl die CHN-Analysendaten von **36** mit den theoretisch berechneten Werten gut übereinstimmen, tritt eine Abweichung beim Integrieren des Protonen-Spektrums auf. Das Verhältnis $\text{H}_{\text{Cp}}:\text{H}_{\text{NMe}_2}$ ist kleiner als der erwartete Wert von 5:12. Um die Unklarheiten zu beseitigen, wurde die Struktur von **36** durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Pentan bei -30°C in Form farbloser Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **36** im Kristall ist in Abb. 36 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

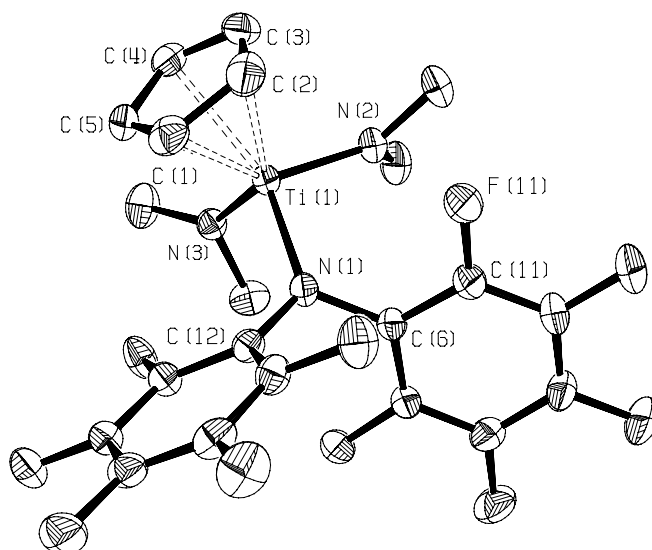


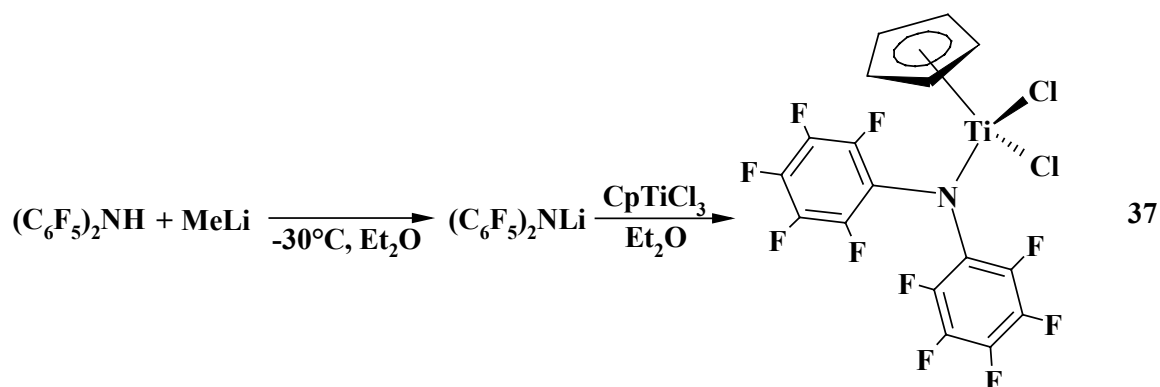
Abb. 36: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NMe}_2)_2]$ **36** im Kristall

36 hat eine monomere Struktur im Kristall und existiert in zwei kristallographisch unabhängigen Formen (siehe Anhang), die sich aber voneinander nur geringfügig unterscheiden. Das Titanatom ist von zwei Stickstoffatomen der NMe₂-Gruppen, von einem Stickstoffatom des DFDPA-Liganden und von dem Zentroid des Cp-Rings umgeben und besitzt eine pseudotetraedrische Koordination. Der Abstand Ti(1)-Cp(Zentroid) ist mit 206.5(3) pm praktisch gleich dem in [$\{(C_5H_4)SiMe_2N^tBu\}Ti(NMe_2)_2$] (208.3 pm^[218]). Die Einfachbindungen Ti(1)-N(2) und Ti(1)-N(3) betragen 191.2(2) und 189.4(2) pm. Diese Werte sind praktisch gleich den Abständen Ti-NMe₂ in $[Ti(NMe_2)_2\{NSi(NMe_2)_3\}]_2$ (\varnothing 191.1 pm^[219]) und den Bindungen Ti-N(NMe₂) in [$\{(C_5H_4)SiMe_2N^tBu\}Ti(NMe_2)_2$] (\varnothing 195.5 pm^[218]). Die Bindung Ti(1)-N(1) ist dagegen wesentlich länger (207.2(2) pm), was auf einen schwächer basischen Charakter des DFDPA-Liganden im Vergleich zu NMe₂-Gruppe hinweist. Obwohl sich die *ortho*-Fluoratome nach ¹⁹F-NMR Angaben von den *meta*- und *para*-F-Atomen unterscheiden, wurden im Kristall keine koordinativen Ti-F-Wechselwirkungen gefunden.

Ti(1)-N(1)	207.2(2)	N(2)-Ti(1)-N(1)	101.36(9)
Ti(1)-N(2)	191.2(2)	N(3)-Ti(1)-N(2)	102.39(10)
Ti(1)-N(3)	189.4(2)	N(3)-Ti(1)-N(1)	106.19(9)
Ti(1)-C(1)	239.7(3)	N(3)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	112.05(9)
Ti(1)-C(2)	236.6(3)	N(2)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	118.01(9)
Ti(1)-C(3)	236.9(3)	N(1)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	115.29(9)
Ti(1)-C(4)	237.1(3)	C(12)-N(1)-C(6)	112.1(2)
Ti(1)-C(5)	240.2(3)		
Ti(1)-Cp(Zentroid)	206.5(3)		
N(1)-C(6)	141.9(3)		
N(1)-C(12)	141.0(3)		
C(11)-F(11)	134.8(3)		

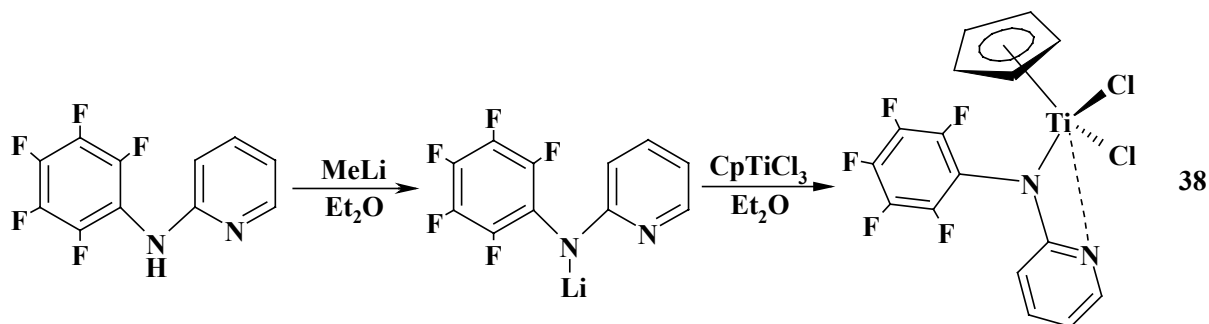
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **36**

Da als Katalysatorvorstufen üblicherweise Chlorokomplexe benutzt werden, wurden die Versuche unternommen, den NMe₂/Cl-Ligandenaustausch am Titanatom in **36** durchzuführen. Es hat sich allerdings ergeben, dass Me₃SiCl gegenüber **36** nicht aktiv ist und die Verwendung von BCl₃ zu einer unselektiven Umsetzung führt. Aus diesem Grund wurde versucht, den Chlorokomplex $[(\eta^5-C_5H_5)Ti\{N(C_6F_5)_2\}Cl_2]$ **37** über die Salzmethateseroute herzustellen, wobei diesmal das Lithiumsalz des DFDPA-Liganden *in situ* synthetisiert und ohne Isolierung mit CpTiCl₃ umgesetzt wurde. Tatsächlich ist es uns gelungen, **37** über diesen Syntheseweg darzustellen.



37 entsteht als gelber kristalliner Feststoff und weist im Vergleich zum NMe_2 -Analogon **36** eine geringere Löslichkeit in Toluol und Pentan auf. Im ^1H -NMR-Spektrum von **37** ist das Signal der Cp-Protonen in Form eines Singulett zu sehen. Die Fluoratome werden im ^{19}F -NMR-Spektrum als drei Peaks im Verhältnis 2:2:1 beobachtet, was auf die freie Rotation der C_6F_5 -Ringe in Lösung hinweist. Der Molpeak von **37** wurde mit einer relativen Intensität 8.3% beim FD-Ionisationsexperiment beobachtet.

2-Pentafluorophenylaminopyridin reagiert mit $[\text{CpTi}(\text{NMe}_2)_3]$ in Toluol bei Raumtemperatur auf unselektive Weise. Dabei entsteht nicht nur das gewünschte Produkt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}(\text{NMe}_2)_2]$ sondern auch das Produkt der Zweifachsubstitution, wobei die Reinigungsprozedur hier äußerst aufwändig ist. Der Metathese-Weg funktioniert dagegen in diesem Fall sehr gut und liefert den Chlorokomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ **38** mit einer Gesamtausbeute von 82%:



Auch hier ist trotz guter Elementaranalyse und gut interpretierbarer NMR-Daten die Intensität des Cp-Signals im ^1H -NMR-Spektrum nur halb so groß wie erwartet. Da schon im Falle der Umamidierungsreaktion das zweifachsubstituierte Produkt beobachtet wurde, war auch hier die Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2\text{Cl}]$ nicht auszuschließen. Aus diesem Grund wurde die Konstitution des Produktes mittels Kristallstrukturanalyse untersucht und somit die Bildung von **38** bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Toluol-Pentan bei -30°C in Form oranger Plättchen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C 2/c$

mit $Z = 8$. Die Molekülstruktur von **38** im Kristall ist in Abb. 37 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

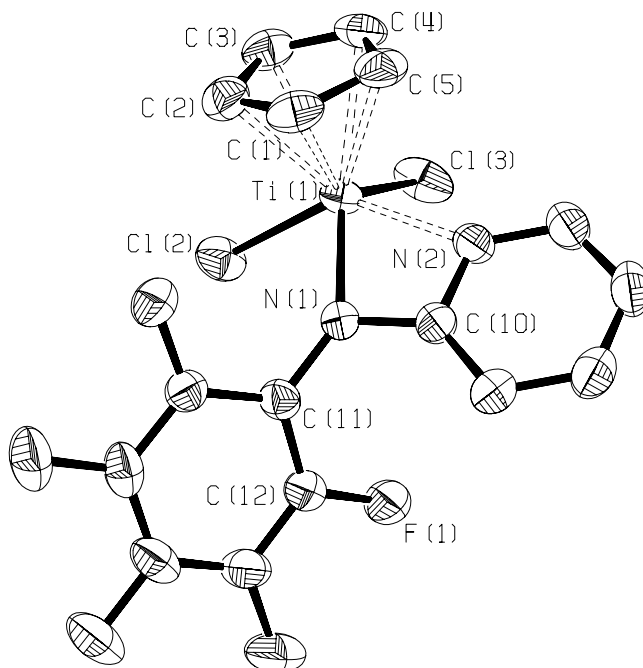


Abb. 37: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ **38** im Kristall

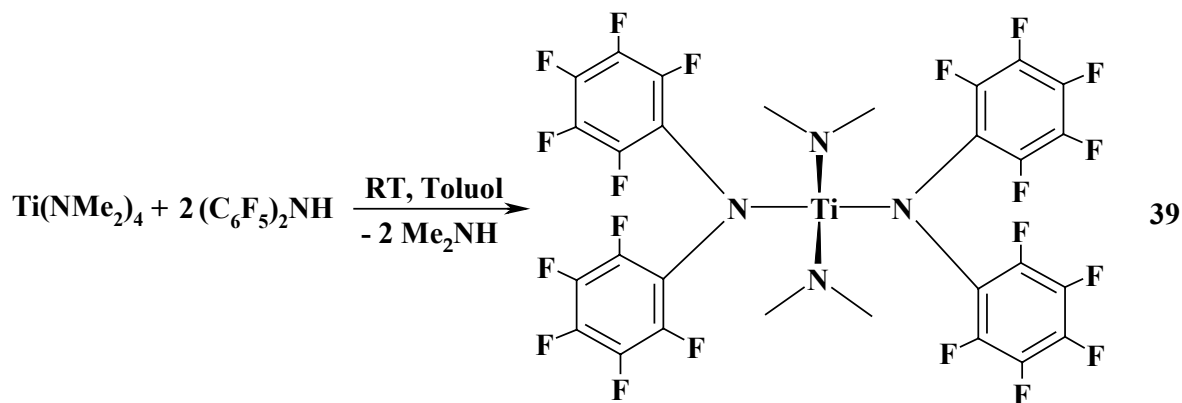
Cl(3)-Ti(1)	229.89(8)	N(1)-Ti(1)-N(2)	61.60(8)
Cl(2)-Ti(1)	228.85(8)	N(1)-Ti(1)-Cl(2)	85.53(6)
N(1)-Ti(1)	206.7(2)	N(2)-Ti(1)-Cl(2)	138.35(6)
N(2)-Ti(1)	217.3(2)	N(1)-Ti(1)-Cl(3)	123.58(6)
C(1)-Ti(1)	234.4(3)	N(2)-Ti(1)-Cl(3)	85.23(6)
C(2)-Ti(1)	233.5(3)	Cl(2)-Ti(1)-Cl(3)	93.83(3)
C(3)-Ti(1)	234.6(3)	N(1)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	117.65(6)
C(4)-Ti(1)	237.3(3)	N(2)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	106.34(6)
C(5)-Ti(1)	236.9(3)	Cl(2)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	111.63(6)
Ti(1)-Cp(Zentroid)	203.0(3)	Cl(3)-Ti(1)-Cp(Zentroid)	114.76(6)
C(10)-N(1)	137.2(3)	C(10)-N(1)-C(11)	122.3(2)
C(11)-N(1)	139.3(3)	C(10)-N(1)-Ti(1)	97.86(15)
C(12)-F(1)	134.0(3)	C(11)-N(1)-Ti(1)	138.11(16)

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **38**

Das Titanatom in **38** ist von zwei Chloratomen, von den zwei Stickstoffatomen des PFAP-Liganden und vom Zentroid des Cp-Rings umgeben und besitzt eine pseudopyramidale Koordination. N(1) ist mit dem Metallzentrum über eine Einfachbindung mit 206.7(2) pm verbunden, während das Stickstoffatom des Pyridinrestes N(2) einen koordinativen Kontakt mit 217.3(2) pm zum Ti(1) ausbildet. Diese Abstände sind sehr ähnlich den Bindungslängen Ti-N in $[\text{Ti}\{\text{O}\{\text{SiMe}_2\text{N}-(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\}_2\}(\text{NMe}_2)_2]$, die 207.0(4) bzw. 216.4(4) pm betragen ^[220].

Aufgrund der geometrischen Anordnung des PFAP-Liganden in **38** ist die Bildung der Donor-Akzeptor Ti-F-Kontakte nicht möglich. Der Abstand Ti(1)-Cp(Zentroid) ist mit 203.0(3) pm gegenüber dem in [CpTiCl₃] nur geringfügig verlängert (201 pm^[51]). Die Bindungen Ti(1)-Cl(2) und Ti(1)-Cl(3) sind mit 228.85(8) und 229.89(8) pm auch etwas länger als die in [CpTiCl₃] (Ø 222.3 pm^[51]).

Unser nächstes Ziel waren Dialkyltitandiamide von Typ (R^F₂N)₂TiAlk₂. Nach unseren Vorstellungen sollten zunächst die entsprechenden Chloro-Komplexe (R^F₂N)₂TiCl₂ hergestellt werden, die dann über Standardreaktionen in die Alkyl-Derivate überführt werden sollten. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass die Umsetzung von TiCl₄ mit [K{N(C₆F₅)₂}(DME)] **19** nicht selektiv verläuft und zu einer Mischung nicht identifizierbarer Produkte führt. Die direkte Metallierung von (C₆F₅)₂NH mit Ti(NMe₂)₄ führt dagegen selektiv zum bis-DFDPA-Komplex [Ti{N(C₆F₅)₂}₂(NMe₂)₂] **39**:



Die spektroskopischen NMR-Daten von **39** weisen keine Besonderheiten auf. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint ein Singulett, das den H-Atomen der NMe₂-Gruppen zuzuordnen ist, die Fluoratome sind im ¹⁹F-NMR-Spektrum als drei Peaks im Verhältnis 2:2:1 zu erkennen.

39 besitzt eine sehr gute Löslichkeit in Pentan, aus dem bei –30°C die Einkristalle des Komplexes in Form roter Rhomben erhalten wurden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C 2/c mit Z = 4. Die Molekülstruktur von **39** im Kristall ist in Abb. 38 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

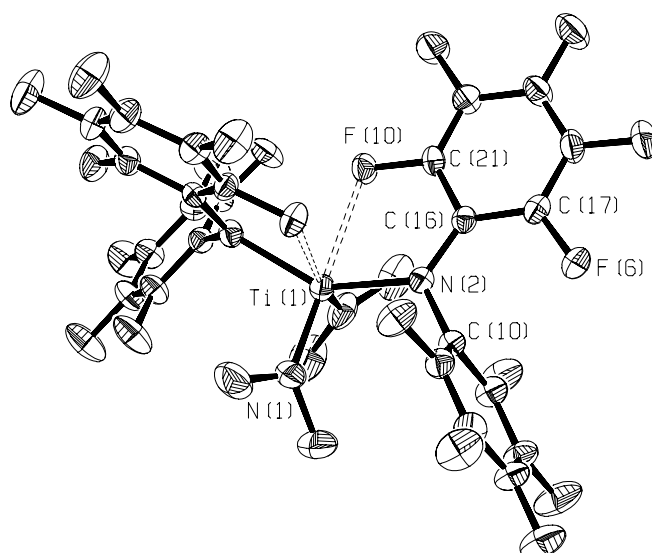


Abb. 38: Molekülstruktur von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ **39** im Kristall

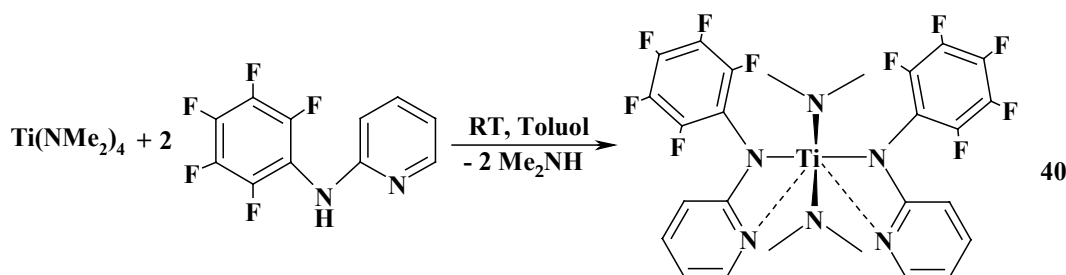
Ti(1)-N(1)	185.7(2)	N(1)-Ti(1)-N(1)#2	101.9(2)
Ti(1)-N(2)	204.9(2)	N(1)-Ti(1)-N(2)	100.75(9)
Ti(1)-F(10)	242.7(2)	N(1)-Ti(1)-N(2)#2	102.75(9)
N(2)-C(16)	138.4(3)	N(1)#2-Ti(1)-N(2)	100.74(9)
N(2)-C(10)	141.9(3)	N(2)-Ti(1)-N(2)#2	142.31(12)
C(21)-F(10)	137.3(3)	N(1)-Ti(1)-F(10)	163.78(10)
C(17)-F(6)	134.4(3)	N(1)#2-Ti(1)-F(10)	93.73(9)
		N(2)-Ti(1)-F(10)	71.04(6)
		N(2)#2-Ti(1)-F(10)	78.43(7)
		C(10)-N(2)-Ti(1)	117.9(2)
		C(16)-N(2)-Ti(1)	123.7(2)
		C(16)-N(2)-C(10)	118.1(2)

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **39**

39 hat eine monomere Struktur im Kristall. Das Molekül besitzt kristallographisch bedingt als Symmetrie-Element eine Gleitspiegelebene, so dass die beiden NMe_2 - und DFDPA-Gruppen äquivalent zueinander sind. Das Titanatom ist von vier Stickstoffatomen und von zwei Fluoratomen umgeben und besitzt somit eine verzerrt oktaedrische Koordination. Die N-Atome der DFDPA-Liganden besetzen die äquatorialen Positionen, eines der NMe_2 -Stickstoffatome nimmt die axiale Position ein, während das andere äquatorial angeordnet ist. Auch die Fluoratome besetzen eine axiale und eine äquatoriale Position. Aufgrund des sterischen Anspruchs sind die C_6F_5 -Ringe in **39** propellerartig angeordnet. Während der Abstand Ti(1)-N(1) mit 185.7(2) pm etwas kürzer ist als in $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\{\text{NSi}(\text{NMe}_2)_3\}]_2$ (\varnothing 191.1 pm^[219]), ist die Bindung Ti(1)-N(2) mit 204.9(2) pm deutlich länger, was wohl am größeren sterischen Anspruch und der geringeren Basizität des

DFDPA-Liganden im Vergleich zur NMe_2 -Gruppe liegt. Die *ortho*-Fluoratome der C_6F_5 -Ringe bilden lange koordinative Kontakte 242.7(2) pm zum Metallzentrum aus, deutlich länger als die Abstände $\text{Ti-F} \varnothing$ 211.5 pm in $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ti}(\mu\text{-F})_2\text{AlEt}_2]_2$ ^[221]. Die entsprechenden C-F-Bindungen werden dabei verlängert. So beträgt C(21)-F(10) 137.3(3) und ist somit um etwa 3 pm länger als die Bindung C(17)-F(6).

2-Pentafluorophenylaminopyridin zeigt im Vergleich zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ eine höhere Reaktivität gegenüber $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$. Schon bei Raumtemperatur entsteht aus der 2:1 Umsetzung nicht nur der bis-PFAP-Komplex $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ **40** sondern auch die dreifachsubstituierte Verbindung $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3(\text{NMe}_2)]$ **41**. **40** kann allerdings durch mehrfache Kristallisation vom schlechter pentanlöslichen **41** befreit werden.



Im ^1H -NMR-Spektrum von **40** erscheinen vier Signale im aromatischen Bereich mit einer Gesamtintensität von 8, die den Pyridyl-Protonen zuzuordnen sind, das Signal der Amid-Protonen erscheint bei 3.10 ppm mit einer Intensität von 24. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird das für C_6F_5 -haltige Systeme bekannte Muster aus drei Signalen im Verhältnis 2:2:1 beobachtet.

Die Struktur von **40** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Pentan bei -30°C in Form roter Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **40** im Kristall ist in Abb. 39 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

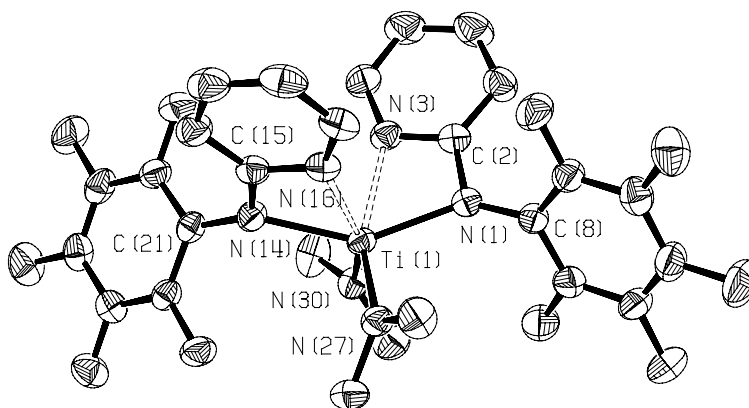


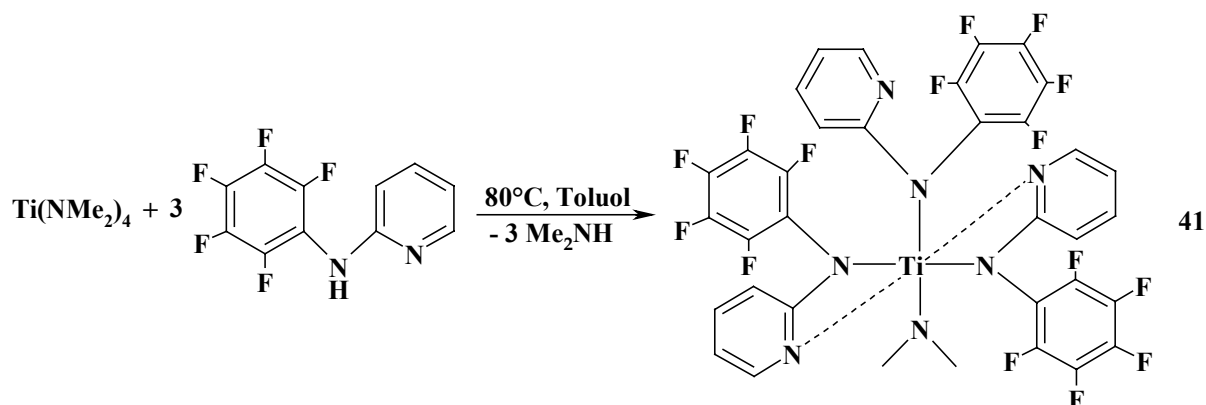
Abb. 39: Molekülstruktur von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ **40** im Kristall

Das Titanatom in **40** besitzt eine verzerrt oktaedrische Koordination und ist von sechs Stickstoffatomen umgeben. Die Amid-Stickstoffatome der PFAP-Liganden besetzen äquatoriale Positionen, während die Pyridyl-Stickstoffatome und N-Atome der NMe₂-Gruppen eine axiale und eine äquatoriale Position einnehmen. In **40** realisieren sich drei unterschiedlich lange Ti-N-Bindungstypen. Die kürzesten sind mit 188.83(12) und 189.37(13) pm die Ti-N(NMe₂)-Bindungen Ti(1)-N(27) und Ti(1)-N(30). Wesentlich länger sind die Abstände zwischen den Amid-Stickstoffatomen der PFAP-Liganden und dem Metallzentrum Ti(1)-N(1) und Ti(1)-N(14). Sie betragen 210.80(13) und 211.80(13) pm. Um ca. 14 pm länger sind die N_{PyR}-Ti Donor-Akzeptor Kontakte Ti(1)-N(3) und Ti(1)-N(16). Die gleiche Bindungssituation wurde bereits von *R. Kempe* beschrieben. In [Ti{O{SiMe₂N-(2-C₅H₄N)}₂}(NMe₂)₂] werden drei ganz unterschiedliche Bindungslängen Ti-N beobachtet: Ti-N(NMe₂) mit Ø 192.2 pm, Ti-N_{Amid} mit Ø 212.4 pm und Ti-N_{PyR} mit 222.6 pm ^[220].

Ti(1)-N(1)	210.80(13)	N(27)-Ti(1)-N(30)	104.67(6)
Ti(1)-N(3)	224.59(12)	N(27)-Ti(1)-N(1)	95.10(5)
Ti(1)-N(14)	211.80(13)	N(30)-Ti(1)-N(14)	94.91(5)
Ti(1)-N(16)	225.51(13)	N(1)-Ti(1)-N(14)	145.98(5)
Ti(1)-N(27)	188.83(12)	N(27)-Ti(1)-N(3)	153.54(5)
Ti(1)-N(30)	189.37(13)	N(30)-Ti(1)-N(16)	153.70(5)
N(1)-C(2)	136.9(2)	C(2)-N(1)-C(8)	121.66(12)
N(1)-C(8)	138.7(2)	C(2)-N(1)-Ti(1)	98.08(9)
N(14)-C(15)	135.7(2)	C(15)-N(14)-C(21)	121.58(13)
N(14)-C(21)	139.1(2)	C(21)-N(14)-Ti(1)	139.78(10)

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **40**

Bei der Reaktion von [Ti(NMe₂)₄] mit 2-Pentafluorophenylaminopyridin im Verhältnis 1:3 entsteht bereits bei Raumtemperatur der dunkelbraune Komplex [Ti{N(C₆F₅)(NC₅H₄)}₃(NMe₂)] **41**. Zur Vervollständigung der Reaktion muss allerdings die Reaktionsmischung auf 80°C erwärmt werden:



Das Produkt weist in Lösung eine komplizierte Struktur auf. Die ^1H -NMR-Daten von **41** sprechen eindeutig dafür, dass zwei unterschiedliche PFAP-Gruppen existieren. Zwei PFAP-Gruppen bilden vermutlich koordinative Kontakte vom Pyridyl-N-Atom zum Metallzentrum aus, während der dritte Substituent nur über das Amid-N-Atom mit dem Titan verbunden ist. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist ein noch komplizierteres Bild zu sehen. Die ^{19}F - ^{19}F -COSY spektroskopischen Daten lassen uns darauf schließen, dass auch die beiden η^2 -gebundenen Liganden nicht äquivalent zueinander sind (siehe Experimententeil). Im kompliziertesten Fall existieren in Lösung drei PFAP-Liganden in unterschiedlicher Koordination.

Um die Vorstellungen über die Struktur von **41** zu prüfen, wurden die Einkristalle dieser Verbindung in Form roter Prismen aus Toluol-Pentan bei -30°C gezüchtet. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z = 1$. Die Molekülstruktur von **41** im Kristall ist in Abb. 40 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

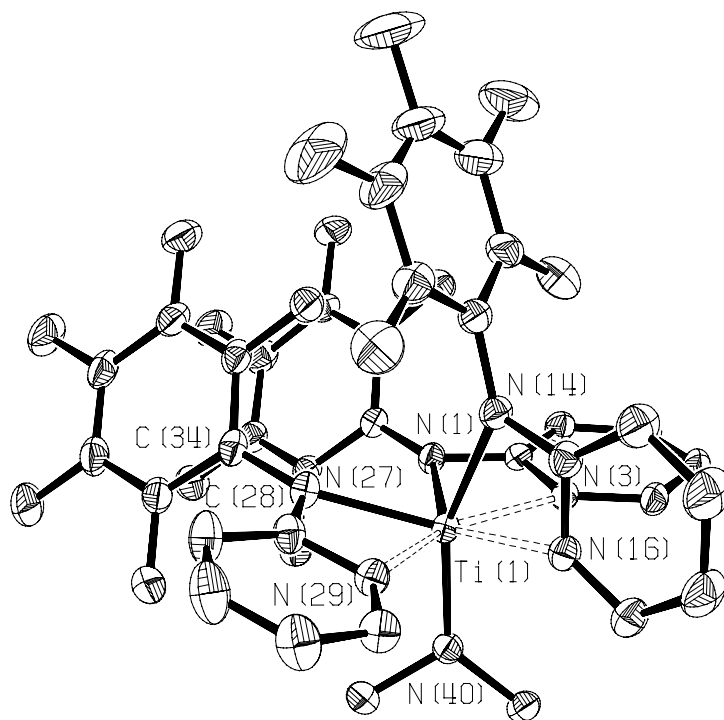


Abb. 40: Molekülstruktur von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3(\text{NMe}_2)]$ **41** im Kristall

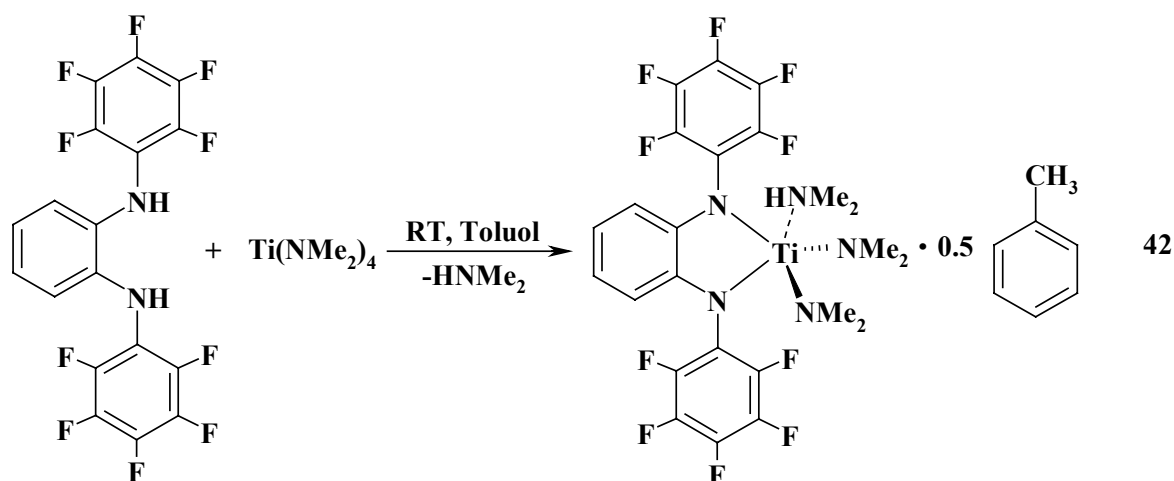
Das Titanatom in **41** besitzt eine verzerrt pentagonal bipyramidale Koordination und ist von sieben Stickstoffatomen umgeben. Die axialen Positionen nehmen das N-Atom der NMe_2 -Gruppe und das Amid-N-Atom eines PFAP-Liganden. Die zwei anderen Amid-N-Atome sowie die drei Pyridyl-N-Atome der PFAP-Gruppen besetzen die äquatorialen Positionen. Die C_6F_5 -Ringe zweier Liganden sind coplanar zueinander

angeordnet. Ähnlich wie in **40** gibt es in **41** drei unterschiedliche Ti-N Bindungslängen. Der kürzeste Abstand Ti(1)-N(40) beträgt 189.6(2) pm; die Abstände Ti(1)-N(1), Ti(1)-N(14) und Ti(1)-N(27) sind mit 216.37(14), 213.75(14) und 212.2(2) deutlich länger; die längsten sind die Donor-Akzeptor Kontakte Ti(1)-N(3), Ti(1)-N(16) und Ti(1)-N(29) mit 218.47(14), 223.43(14) und 220.6(2) pm. Vergleich: Ti-N(NMe₂) Ø 192.2 pm, Ti-N_{Amid} Ø 212.4 pm und Ti-N_{Pyr} 222.6 pm in [Ti{O{SiMe₂N-(2-C₅H₄N)}₂}(NMe₂)₂]^[220]. Bemerkenswert ist, dass einer der PFAP-Liganden etwas längere Bindungen zum Metallatom als die anderen ausbildet. Das liegt wohl an der sterischen Spannung, die durch die drei räumlich anspruchsvollen PFAP-Einheiten zustande kommt.

Ti(1)-N(1)	216.37(14)	N(40)-Ti(1)-N(1)	98.42(6)
Ti(1)-N(3)	218.47(14)	N(27)-Ti(1)-N(14)	92.05(6)
Ti(1)-N(14)	213.75(14)	N(40)-Ti(1)-N(27)	108.23(6)
Ti(1)-N(16)	223.43(14)	N(14)-Ti(1)-N(1)	98.35(6)
Ti(1)-N(27)	212.2(2)	N(40)-Ti(1)-N(3)	89.97(6)
Ti(1)-N(29)	220.6(2)	N(3)-Ti(1)-N(29)	152.55(6)
Ti(1)-N(40)	189.6(2)	N(1)-Ti(1)-N(16)	135.05(5)
N(27)-C(28)	137.0(2)	N(29)-Ti(1)-N(16)	75.93(5)
N(27)-C(34)	139.7(2)	C(28)-N(27)-C(34)	119.8(2)
		C(28)-N(27)-Ti(1)	97.43(11)

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **41**

N,N-bis-Pentafluorophenyl-1,2-diaminobenzol **27** reagiert mit [Ti(NMe₂)₄] bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Dimethylamin. Dabei bildet sich der Chelatkomplex [Ti{(NC₆F₅)₂C₆H₄}(NMe₂)₂(NHMe₂)] **42**, in dem der DFDAB-Ligand über seine beiden Stickstoffatome mit dem Titan verbunden ist. Die kristalline Verbindung enthält ein Molekül Toluol pro zwei Moleküle **42**, das auch nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum erhalten bleibt.



Interessant ist, dass das Titanatom in **42** als zusätzlichen Liganden ein Dimethylamin-Molekül besitzt, wobei dies sogar nach 12-stündigem Rühren der toluolischen Lösung unter Rückfluss nicht abgespalten wird. Die Bildung solcher Dimethylamin-Addukte bei der Aminolyse wurde bereits von *T.D. Tiley* an Zirkonium beobachtet^[179]. Das Signal der NMe₂-Gruppe von HNMe₂ unterscheidet sich von dem der Amidogruppen im ¹H-NMR-Spektrum und erscheint als breites Singulett bei 1.33 ppm (der Peak der NMe₂-Amidoreste ist bei 2.65 ppm zu sehen). Das ebenso verbreiterte Signal des N-gebundenen H-Atoms wird bei Raumtemperatur bei 1.11 ppm beobachtet und weist eine starke Abhängigkeit von der Temperatur ($\delta_{\text{H}} = 5.08$ bei 173K) auf. Bei tiefen Temperaturen gelingt es, die Rotation der C₆F₅-Substituenten einzufrieren, infolge dessen die ¹H-NMR-Signale der Amidogruppen, sowie die der aromatischen Protonen aufgespalten werden. Die Aufspaltung bei tiefen Temperaturen wird auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet, wobei hier die genaue Zuordnung der Signale nicht möglich war. Bei Raumtemperatur vereinfacht sich allerdings das ¹⁹F-NMR-spektroskopische Bild. Nun sind nur zwei verbreiterte Peaks im Verhältnis 2:3 zu sehen, die zu den *ortho*- bzw. *meta*- und *para*-F-Atomen der C₆F₅-Ringe gehören.

Die Struktur von **42** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Toluol-Pentan bei –30°C in Form roter Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 2₁/c mit Z = 4. Die Molekülstruktur von **42** im Kristall ist in Abb. 41 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

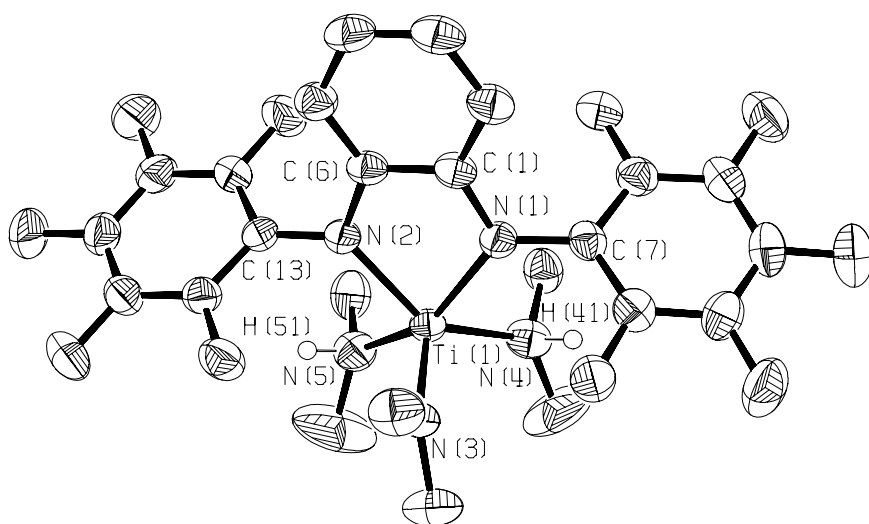


Abb. 41: Molekülstruktur von [Ti{(NC₆F₅)₂C₆H₄}(NMe₂)₂(NHMe₂)] **42** im Kristall

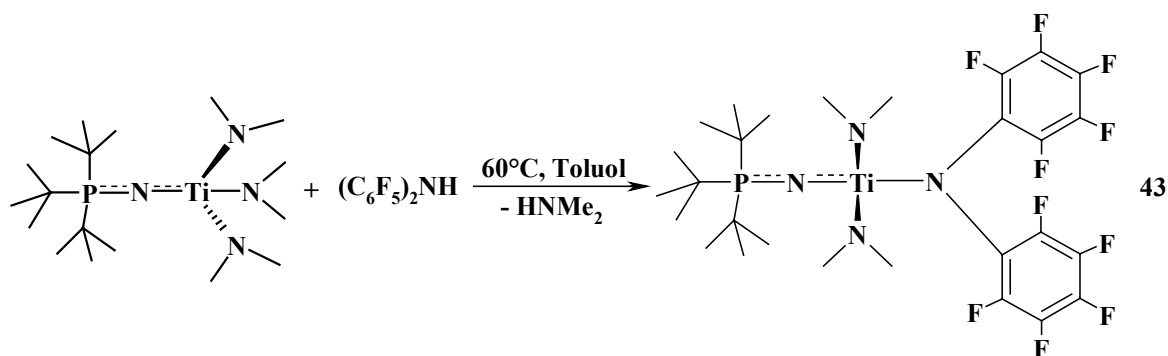
Das Titanatom in **42** ist von den zwei Stickstoffatomen des DFDAB-Liganden, von den zwei Stickstoffatomen der NMe₂-Gruppen und dem Stickstoffatom des Dimethylamins umgeben

und besitzt näherungsweise eine tetragonal pyramidale Koordination. Zusammen mit den Stickstoffatomen N(1) und N(2) bildet das Titanatom Ti(1) einen fünfgliedrigen Ring, der in der Ebene der C₆H₄-Einheit liegt. Das Wasserstoffatom befindet sich an den N-Atomen N(4) und N(5) mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Seine Position wurden bei der Messung gefunden. Die kürzeste Ti-N-Bindung in **42** Ti(1)-N(3) beträgt 187.1(2) pm. Sie ist etwas kürzer als die Ti-NMe₂-Abstände in [Ti(NMe₂)₂{NSi(NMe₂)₃}]₂ (Ø 191.1 pm^[219]). Die anderen vier Ti-N-Bindungen sind ungefähr gleich lang und mit dem Durchschnittswert von 206.5 pm wesentlich länger als Ti(1)-N(3). Dennoch liegen sie immer noch im Bereich der Ti-N-Einfachbindungen. Ähnliche Ti-N Abstände wurden bei Komplexen mit anderen starken Elektronakzeptor-Substituenten am Stickstoff beobachtet. So betragen zwei von vier Ti-N-Bindungen in [Ti{N(SO₂-*p*-C₆H₄^tBu)CHPh-CHPhN(SO₂-*p*-C₆H₄^tBu)}₂] 207.71(2) und 207.55(2) pm^[222]. Bemerkenswert ist, dass in **42** alle fünf Ti-N Bindungen kürzer als reine Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sind. So beträgt der koordinative Ti-N-Kontakt im β-Ketiminatokomplex [(Tolnacnac)Ti(NMe₂)₃] (Tolnacnac = ArN=CMe-CH=CMe-NAr) 223.7(2) pm^[223]. Wohl aufgrund der sterischen Abschirmung des Metallzentrums in **42** wurden hier keine M-F-Wechselwirkungen beobachtet.

N(1)-Ti(1)	208.7(2)	N(2)-Ti(1)-N(1)	75.83(8)
N(2)-Ti(1)	205.6(2)	N(3)-Ti(1)-N(1)	103.48(9)
N(3)-Ti(1)	187.1(2)	N(4)-Ti(1)-N(1)	86.90(9)
N(4)-Ti(1)	206.1(3)	N(5)-Ti(1)-N(1)	151.17(10)
N(5)-Ti(1)	205.4(3)	N(2)-Ti(1)-N(4)	140.73(9)
N(4)-H(41)	85(8)	N(3)-Ti(1)-N(4)	108.88(11)
N(5)-H(51)	83(6)	N(5)-Ti(1)-N(4)	91.22(12)
C(1)-N(1)	140.0(3)	N(3)-Ti(1)-N(2)	109.34(10)
C(7)-N(1)	140.3(3)	N(3)-Ti(1)-N(5)	104.33(11)
C(6)-N(2)	140.7(3)	N(5)-Ti(1)-N(2)	87.90(10)
C(13)-N(2)	140.9(3)	C(1)-N(1)-Ti(1)	117.6(2)
		C(7)-N(1)-Ti(1)	124.2(2)
		C(6)-N(2)-Ti(1)	118.9(2)
		C(13)-N(2)-Ti(1)	125.1(2)

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **42**

Bei der Umsetzung von (C₆F₅)₂NH mit dem bereits oben beschriebenen Komplex [Ti(NP^tBu₃)(NMe₂)₃] **3** findet bei 60°C eine saubere Substitution statt. Dabei bildet sich der gemischte Amido-Phosphoraniminato-Komplex [Ti{N(C₆F₅)₂}(NP^tBu₃)(NMe₂)₂] **43**:



Das Produkt wurde als pentanlöslicher kristalliner Feststoff isoliert. Im ^1H -NMR-Spektrum von **43** werden zwei Signale beobachtet. Sowohl das Dublett der $t\text{Bu}$ -Gruppen als auch das Singulett der NMe_2 -Gruppen sind im Vergleich zu **3** schwächer entschirmt, was auf die Konkurrenz der Liganden um die leeren d-Orbitale des Metallzentrums hinweist. Der gegenteilige Effekt wird allerdings im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet. Die chemische Verschiebung des P-Atoms in **43** beträgt 36.5 ppm und ist somit um sechs ppm größer als in **3**. Das kann durch den stärkeren (–I)-Effekt der DFDPA-Einheit im Vergleich zur NMe_2 -Gruppe erklärt werden. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist das gewohnte Muster aus drei Signalen im Verhältnis 2:2:1 zu sehen.

Im IR-Spektrum von **43** wird trotz der Überlagerung mit C-F-Valenzschwingungsbanden die intensive Bande der $\nu_{\text{asym}}(\text{Ti-N-P})$ -Schwingung bei 1157 cm^{-1} beobachtet. Die Bande der symmetrischen Ti-N-P-Valenzschwingung konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Struktur von **43** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Toluol-Pentan bei -30°C in Form gelber Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P } 2_1/\text{c}$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **43** im Kristall ist in Abb. 42 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

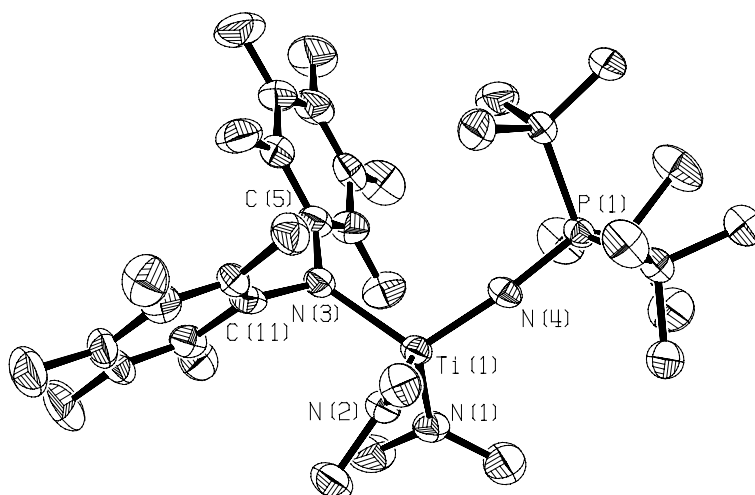


Abb. 42: Molekülstruktur von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_2]$ **43** im Kristall

Das Titanatom in **43** ist von den zwei Stickstoffatomen der NMe₂-Gruppen, vom Stickstoffatom des Phosphoraniminato-Liganden und vom Stickstoffatom der DFDPA-Gruppierung umgeben und besitzt eine tetraedrische Koordinationsgeometrie. Die C₆F₅-Ringe in der DFDPA-Einheit sind propellerartig angeordnet. Der Winkel Ti(1)-N(4)-P(1) beträgt in **43** 173.06(10)°, was etwas kleiner als 180° in **3** ist. Interessant ist, dass dabei die Ti(1)-N(4) Bindung mit 178.86(4) pm kürzer ist als die Bindung Ti-N_{Phosphinimin} in **3** ist (184.3(8) pm, siehe **Kapitel B**). Sie kann somit als Doppelbindung betrachtet werden. Die Bindungen Ti(1)-N(1) und Ti(1)-N(2) betragen 189.7 pm im Durchschnitt und sind praktisch gleich den Ti-N_{Amid} Abständen in **3** (190.9(4) pm). Ti(1)-N(3) ist mit 205.60(4) pm die längste Ti-N Bindung in **43**. Man sieht also deutlich, dass der stärkste Donor hier der Phosphoran-Iminato-Ligand ist. Etwas schwächer donieren ihre Elektrondichte die NMe₂-Gruppen und als schwächster Donor wirkt in **43** die DFDPA-Einheit.

Ti(1)-N(1)	188.70(5)	N(1)-Ti(1)-N(2)	105.9(2)
Ti(1)-N(2)	190.61(4)	N(2)-Ti(1)-N(3)	101.7(2)
Ti(1)-N(3)	205.60(4)	N(1)-Ti(1)-N(3)	111.8(2)
Ti(1)-N(4)	178.86(4)	N(1)-Ti(1)-N(4)	111.1(2)
P(1)-N(4)	159.63(4)	N(2)-Ti(1)-N(4)	112.8(2)
N(3)-C(11)	141.55(7)	N(3)-Ti(1)-N(4)	113.0(2)
N(3)-C(5)	139.96(6)	P(1)-N(4)-Ti(1)	173.1(1)
		C(11)-N(3)-Ti(1)	115.8(3)
		C(5)-N(3)-Ti(1)	128.3(3)
		C(11)-N(3)-C(5)	115.9(4)

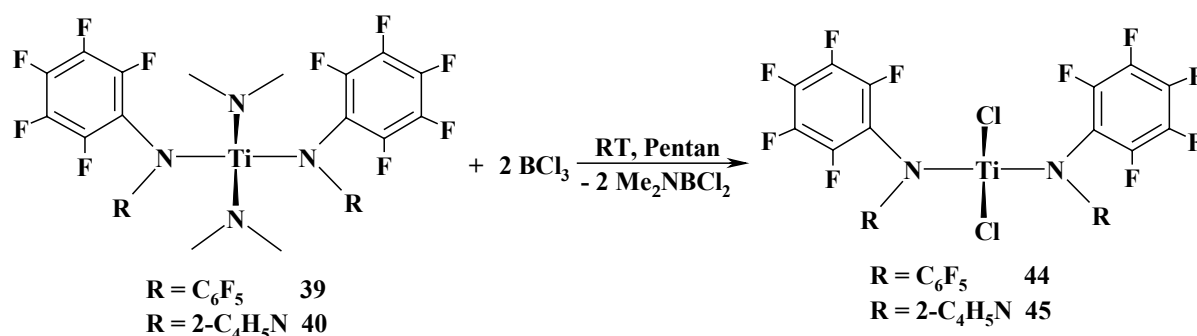
Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **43**

Die Amido-Komplexe sollten nun in die in Polymerisationsprozessen eigentlich aktive Alkyl-Spezies überführt werden. Es wurde eine Serie von Versuchen unternommen, in allen synthetisierten Titan-Amidokomplexen die NMe₂-Gruppen gegen Methylgruppen auszutauschen. Dafür wurden die Aluminiumverbindungen AlMe₃, Me₂AlCl und MeAlCl₂ als Alkylierungsmittel eingesetzt. Keines dieser Reagenzien hat aber zu einer sauberen Reaktion geführt. In allen Fällen entstehen unidentifizierbare Produkte, wobei die ¹⁹F-NMR-Daten auf eine Übertragung des elektronegativen Fluoramids auf das elektropositive Aluminium hinweisen (siehe Experimentaltteil). Es sollte nun versucht werden, zunächst die Chlorokomplexe darzustellen, die anschließend bei einer Umsetzung mit MeLi in die Alkylkomplexe überführt werden können.

Genau wie im Fall der Phosphoraniminato-Komplexe (siehe **Kapitel B**) hat sich Me₃SiCl in diesen Umsetzungen als unreaktives Chlorierungsmittel erwiesen. In den meisten Fällen

wurde keine Reaktionen beobachtet. Die Umsetzung von Me_3SiCl mit $[\text{Ti}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2(\text{NHMe}_2)]$ **42** verläuft nicht selektiv; es wurde ein Produktgemisch erhalten. Wird BCl_3 als Chlorierungsmittel eingesetzt, findet ein sauberer NMe_2/Cl -Ligandenaustausch statt. Dabei ist allerdings sehr zu beachten, dass die Reaktion in einer sehr verdünnten Pentan-Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt wird. Erst dann fallen die Chlorokomplexe in sauberer Form mit sehr guten Ausbeuten aus. Durch die Verwendung von Pentan als Lösungsmittels kann die sonst äußerst aufwendige Reinigungsprozedur vermieden werden.

Auf diesem Weg wurden die Chlorokomplexe $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ **44** und $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2\text{Cl}_2]$ **45** hergestellt:

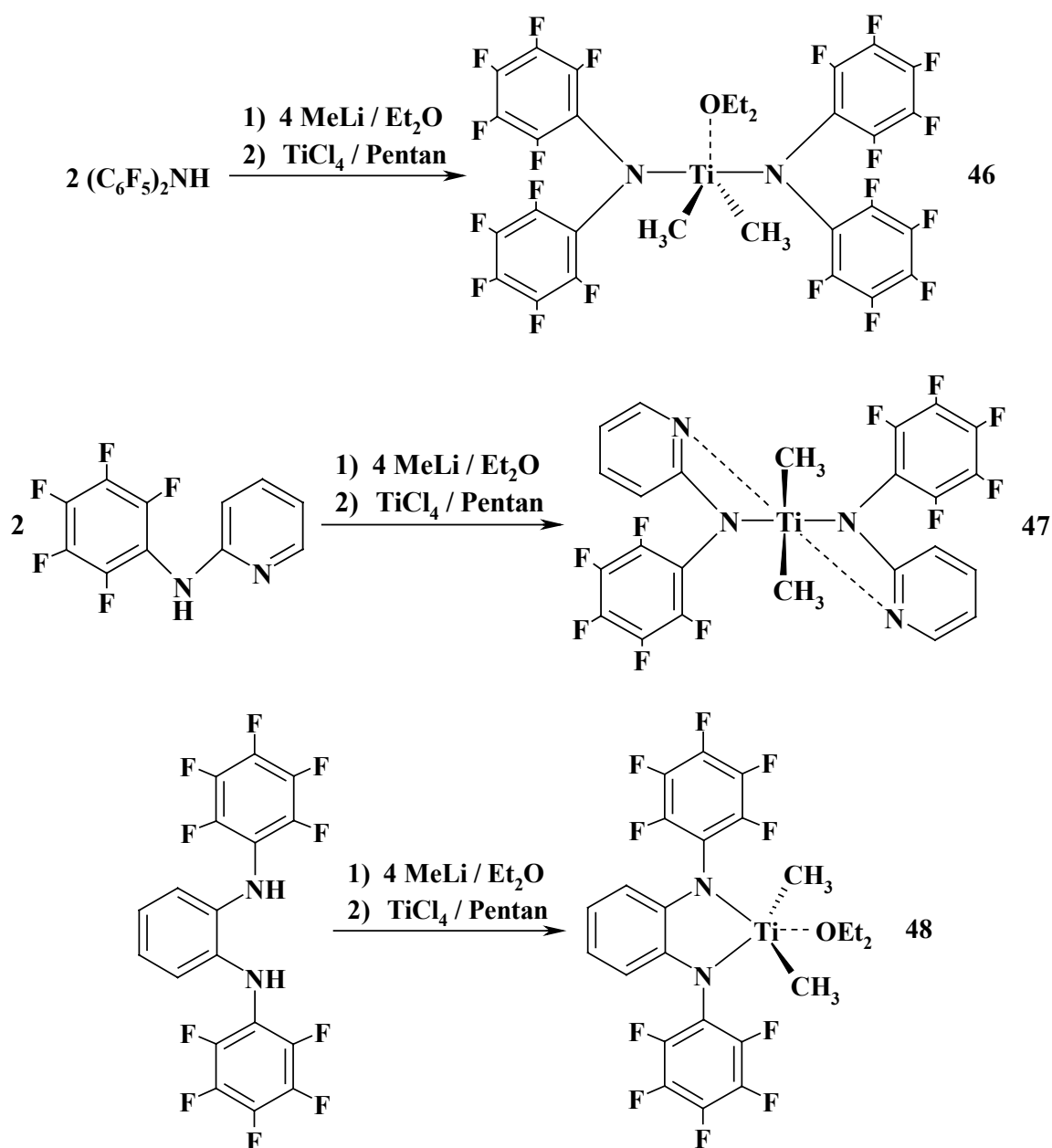


Die beiden Produkte wurden als rote Niederschläge aus Pentan erhalten. Sie besitzen eine geringere Löslichkeit im Vergleich zu ihren NMe_2 -Derivaten. Die ^1H -NMR-Spektren von **44** und **45** zeigen keine Signale der NMe_2 -Gruppen mehr, im ^{19}F -NMR-Spektren sind in beiden Fällen drei Signale im Verhältnis 2:2:1 zu sehen, wobei sich ihre chemischen Verschiebungen von denen der NMe_2 -Komplexe unterscheiden.

Versuche, den NMe_2/Cl -Ligandenaustausch in $[\text{Ti}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2(\text{NHMe}_2)]$ **42** mittels BCl_3 im Verhältnis 1:3 durchzuführen, sind gescheitert. Es konnte kein sauberes Produkt isoliert werden. Das liegt wohl daran, dass das koordinierte HNMe_2 bei der Reaktion mit BCl_3 HCl liefert, das zumindest zur partiellen Zersetzung der metallorganischen Spezies führt. Bei der Umsetzung von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3(\text{NMe}_2)]$ **41** mit BCl_3 wurde ebenso eine Zersetzung beobachtet.

Bei späteren Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Komplexe **44** und **45** extrem luftempfindlich sind und deswegen als Katalysatoren recht aufwendig zu handhaben sind. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein bereits für Alkyl-Komplexe vom *ansa*-Metallozentyp bekannter Syntheseweg^[224] auf unsere Systeme übertragen. Zunächst wird *in situ* das Lithiumsalz irgendeines unserer Liganden erzeugt, indem die Lösung des Amines in Et_2O bei -30°C mit einer MeLi -Lösung versetzt wird. Hierbei verwendet man den zweifachen Überschuss von MeLi . Nach kurzer Zeit wird die Reaktionslösung mit einer

Lösung von TiCl_4 in Pentan bei -70°C versetzt, das sofort mit dem überschüssigen MeLi unter Bildung von $[\text{Cl}_2\text{TiMe}_2]$ *in situ* reagiert. Dies liefert anschließend bei der Reaktion mit dem Lithium-Amid den gewünschten Alkylkomplex. Auf diese Weise wurden die Methylkomplexe des Titans mit allen in diesem Teil der Arbeit verwendeten Ligandsystemen in guten Ausbeuten erhalten. Zwei davon - $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OEt}_2)]$ **46** und $[\text{Ti}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)_2(\text{OEt}_2)]$ **48** entstehen dabei als Monoetherate, während sich der vom 2-Pentafluorophenylaminopyridin abgeleitete Komplex $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{CH}_3)_2]$ **47** lösungsmittelfrei bildet:

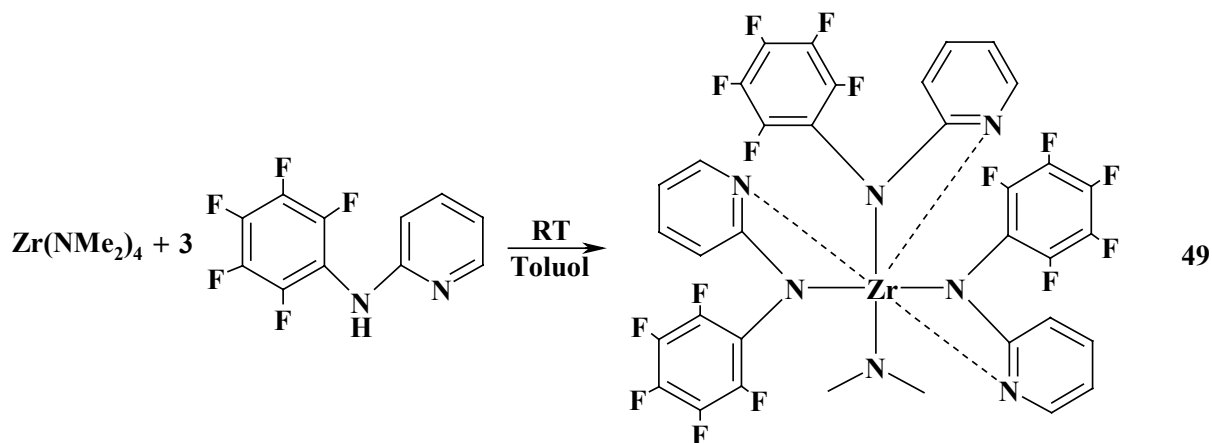


Alle drei Verbindungen werden als dunkelbraune pentanlösliche Feststoffe isoliert. Interessant ist, dass die synthetisierten Komplexe sich beim Wiederauflösen in absoluten Toluol teilweise zersetzen. Das kann als Folge einer Reaktion mit dem Lösungsmittel

passieren. Solche Beispiele sind bereits von *D.H. McConville* bekannt^[22]. In C_6D_6 zeigen alle drei Komplexe ein kompliziertes dynamisches Verhalten im NMR-Spektrum: die 1H - und ^{19}F -NMR-Signale sind stark verbreitert und nicht integrierbar. Dies ändert sich aber in d^8 -THF. Die Peaks werden scharf und lassen sich gut integrieren. Im ^{19}F -NMR-Spektren werden nun die gewohnten Serien aus drei Signalen im Verhältnis 2:2:1 beobachtet. Die Versuche, Einkristalle von **46**, **47** und **48** zu erhalten sind gescheitert. In allen Fällen wurden amorphe Feststoffe erhalten.

Die verwendeten Pentafluoraniline zeigen eine überraschende Reaktivität gegenüber $[Zr(NMe_2)_4]$. Aus der Umsetzung mit $(C_6F_5)_2NH$ wurde ein gelber Feststoff gewonnen, der aber keine interpretierbaren NMR-Daten lieferte. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind bis zu 20 Signale zu sehen, was auf ein kompliziertes dynamisches Verhalten in Lösung hinweisen könnte. Eine ähnliche Situation wurde auch bei der Umsetzung von *N,N'*-bis-Pentafluorophenyl-1,2-diaminobenzol **27** mit $[Zr(NMe_2)_4]$ beobachtet. Die optisch saubere Substanz liefert sogar nach Umkristallisierung völlig uninterpretierbare NMR-Spektren.

2-Pentafluorophenylaminopyridin reagiert dagegen mit $[Zr(NMe_2)_4]$ auf selektive Weise. Schon bei Raumtemperatur entsteht hier unabhängig vom Verhältnis der Reagenzien der dreifachsubstituierte Komplex $[Zr\{N(C_6F_5)(NC_5H_4)\}_3(NMe_2)]$ **49**:

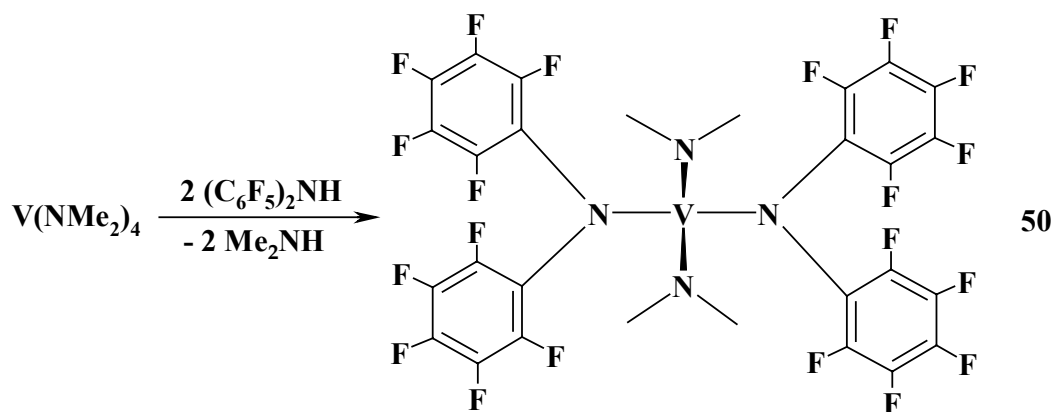


Das Produkt ist perfekt löslich in Toluol und kann aus Toluol-Pentan umkristallisiert werden. Die NMR-Daten von **49** weisen keine Besonderheiten auf. Alle drei Liganden sind laut 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren in Lösung äquivalent. Aufgrund der freien Rotation der C_6F_5 -Ringe werden im ^{19}F -NMR-Spektrum drei für das C_2 -symmetrische System charakteristische Signale beobachtet.

Im Rahmen der Arbeit sollte auch die Synthese der V(IV)-Komplexe verfolgt werden. Die ersten Versuche haben gezeigt, dass die Umsetzungen der Kalium- und Lithiumanilide mit VCl_4 unselektiv und oft unter Disproportionierung verlaufen. Aus diesem Grund sollte nun

die direkte Metallierungsroute mittels $[V(NMe_2)_4]$ untersucht werden. Seine Verwendung führt bei milden Bedingungen zu selektiven Substitutionen mit guten Ausbeuten.

Bei der Umsetzung von $[V(NMe_2)_4]$ mit $(C_6F_5)_2NH$ im Verhältnis 1:2 entsteht bereits bei Raumtemperatur der bis-substituierte Komplex $[V\{N(C_6F_5)_2\}_2(NMe_2)_2]$ **50**. Das Produkt wurde als brauner, kristalliner, gut pentanlöslicher Feststoff isoliert.



Die Struktur von **50** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Pentan bei $-30^\circ C$ in Form gelber Plättchen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **50** im Kristall ist in Abb. 43 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

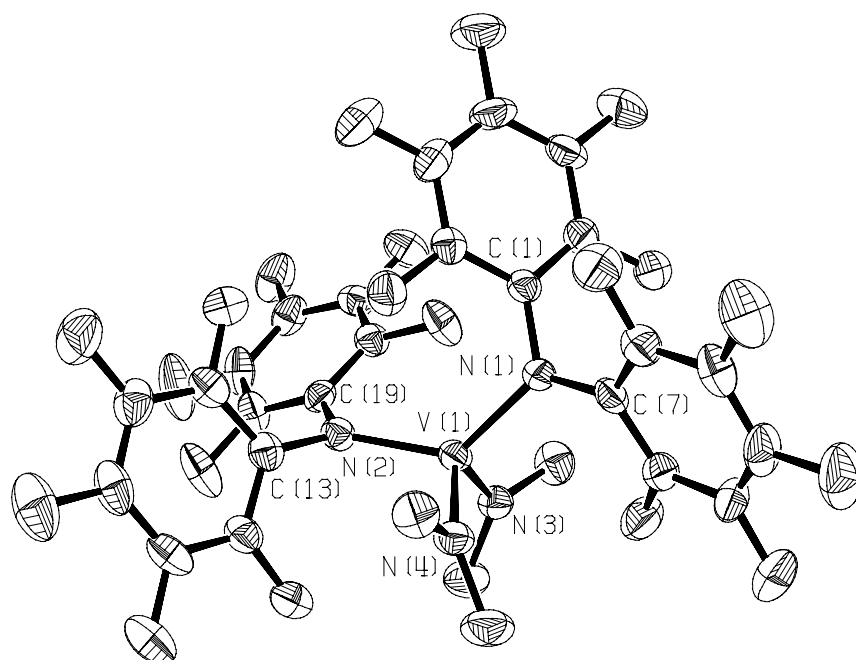


Abb. 43: Molekülstruktur von $[V\{N(C_6F_5)_2\}_2(NMe_2)_2]$ **50** im Kristall

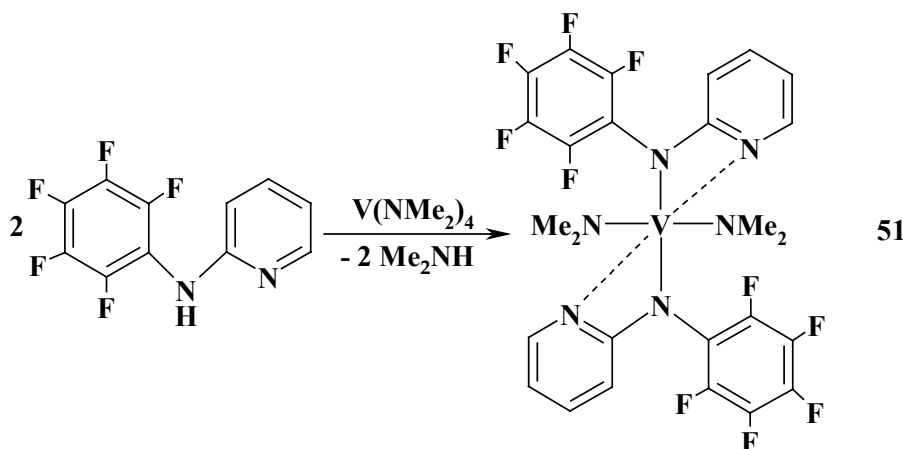
Das Vanadiumatom in **50** ist von den zwei Stickstoffatomen der DFDPA-Liganden und von den zwei Stickstoffatomen der NMe_2 -Gruppen umgeben und besitzt eine verzerrt

tetraedrische Koordination. Aufgrund des sterischen Anspruchs sind die C_6F_5 -Ringe propellerartig angeordnet. Im Unterschied zum Titan-Analogen **39** wurden in **50** keine koordinativen M-F-Wechselwirkungen gefunden. Die Bindungen V(1)-N(3) und V(1)-N(4) sind mit 181.1(3) und 181.6(3) pm erstaunlich kurz. Das ist um etwa 6 pm kürzer als die V-N-Bindungen in $[V(NMe_2)_4]$, die im Durchschnitt 187.0 pm betragen^[225]. Die anderen zwei V-N-Abstände sind mit 199.1(3) und 200.7(3) pm wesentlich länger, was durch den sterischen Anspruch der DFDPA-Einheiten erklärt werden kann. Das weist darauf hin, dass der DFDPA-Ligand weniger basisch ist als der NMe_2 -Substituent und seine Bindung mit dem Metallzentrum eher als die V-N(NMe_2)-Bindung gespalten werden kann.

V(1)-N(1)	200.7(3)	N(2)-V(1)-N(1)	128.60(13)
V(1)-N(2)	199.1(3)	N(3)-V(1)-N(1)	112.53(14)
V(1)-N(3)	181.1(3)	N(3)-V(1)-N(2)	101.12(14)
V(1)-N(4)	181.6(3)	N(4)-V(1)-N(2)	107.90(14)
C(1)-N(1)	141.2(5)	N(4)-V(1)-N(1)	97.78(14)
N(1)-C(7)	140.9(5)	N(3)-V(1)-N(4)	107.7(2)
N(2)-C(19)	139.8(5)	C(7)-N(1)-C(1)	115.6(3)
N(2)-C(13)	142.0(5)	C(7)-N(1)-V(1)	126.7(2)
		C(1)-N(1)-V(1)	117.5(2)
		C(19)-N(2)-C(13)	114.2(3)
		C(19)-N(2)-V(1)	123.7(2)
		C(13)-N(2)-V(1)	121.9(3)

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **50**

Auf die gleiche Art und Weise wurde der vom 2-Pentafluorophenylaminopyridin abgeleitete Komplex $[V\{N(C_6F_5)(NC_5H_4)\}_2(NMe_2)_2]$ **51** hergestellt. Die Verbindung ist ein dunkelroter kristalliner pentanlöslicher Feststoff.



Da die V(IV)-Spezies paramagnetisch sind, konnte **51** nicht durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Obwohl solche Versuche unternommen wurden, waren die erhaltenen

Ergebnisse nicht interpretierbar. Die Signale, besonders im ^{19}F -NMR-Spektrum, sind sehr verbreitert und nicht integrierbar.

Die Struktur von **51** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Pentan bei -30°C in Form roter Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **51** im Kristall ist in Abb. 44 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

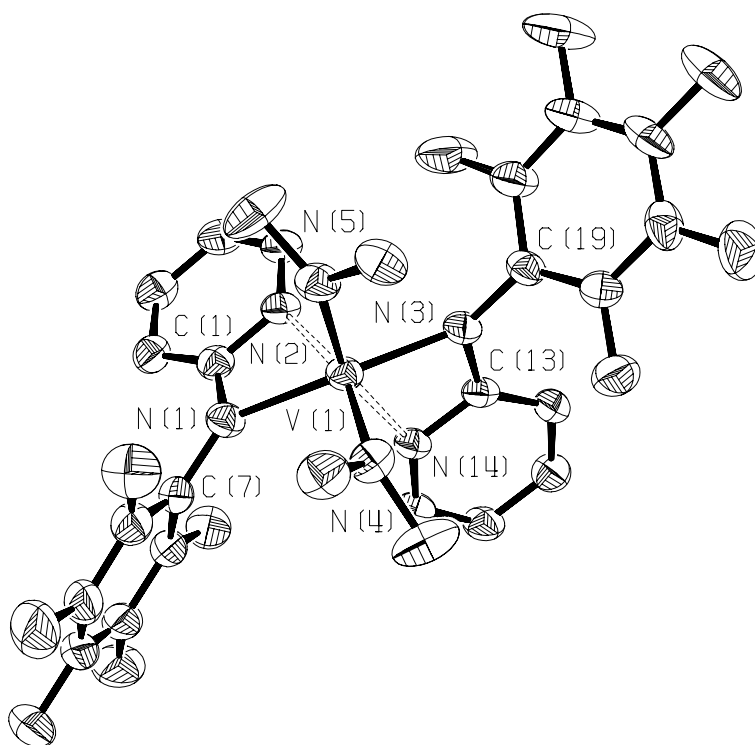


Abb. 44: Molekülstruktur von $[\text{V}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ **51** im Kristall

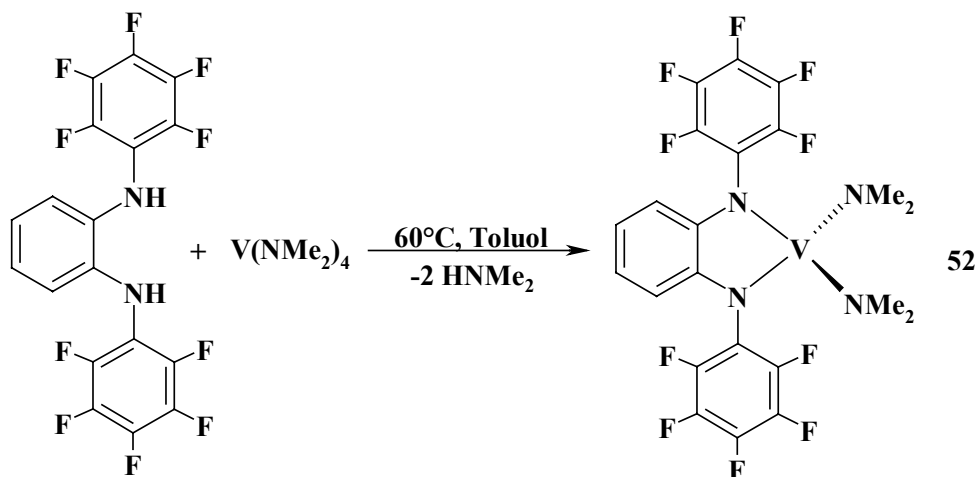
N(1)-V(1)	208.4(2)	N(1)-V(1)-N(14)	92.24(8)
N(2)-V(1)	221.4(2)	N(4)-V(1)-N(14)	92.30(9)
N(3)-V(1)	205.3(2)	N(1)-V(1)-N(2)	61.46(9)
N(4)-V(1)	186.4(2)	N(4)-V(1)-N(2)	160.79(10)
N(5)-V(1)	185.8(2)	N(3)-V(1)-N(1)	144.96(9)
N(14)-V(1)	221.8(2)	N(4)-V(1)-N(1)	99.66(10)
C(1)-N(1)	136.3(3)	N(5)-V(1)-N(1)	105.22(10)
C(7)-N(1)	139.0(3)	N(5)-V(1)-N(3)	97.53(10)
C(13)-N(3)	136.7(3)	C(1)-N(1)-C(7)	121.2(2)
C(19)-N(3)	139.6(3)	C(1)-N(1)-V(1)	97.8(2)
		C(13)-N(3)-C(19)	121.8(2)
		C(13)-N(3)-V(1)	98.4(2)

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel ($^\circ$) von **51**

Das Vanadiumatom ist in **51** von den vier Stickstoffatomen der PFAP-Liganden und von den zwei Stickstoffatomen der NMe_2 -Gruppen umgeben und besitzt eine verzerrt oktaedrische

Koordination. Die N-Atome der PFAP-Fragmente besetzen die äquatorialen Positionen, während die N_{Py}-Atome, sowie die der NMe₂-Gruppierungen jeweils eine axiale und eine äquatoriale Position einnehmen. Die Pyridyl-N-Atome sind mit dem Metallzentrum über die langen koordinativen Kontakte N(2)-V(1) und N(14)-V(1) verbunden, die 221.4(2) und 221.8(2) pm betragen. Die Bindungen V-N_{Amid} sind mit 205.3(2) und 208.4(2) pm wesentlich kürzer. Sie sind als lange Einfachbindungen zu betrachten. Die Bindungen V(1)-N(4) und V(1)-N(5) betragen 185.8(2) und 186.4(2) pm und liegen somit nahe zu den V-N Bindungen in [V(NMe₂)₄], die im Durchschnitt 187.0 pm lang sind ^[225].

Bei der Umsetzung von [V(NMe₂)₄] mit N,N-bis-Pentafluorphenyl-1,2-diaminobenzol **27** bildet sich schon bei Raumtemperatur der schwarze, pentanlösliche Komplex [V{(NC₆F₅)₂C₆H₄}(NMe₂)₂] **52**. Zur Vervollständigung der Reaktion werden allerdings höhere Temperaturen benötigt.



Alle Versuche, Einkristalle von **52** zu erhalten, sind gescheitert. Die Verbindung fällt aus Pentan bei -30°C als feines amorphes Pulver aus. Da auch in diesem Fall die NMR-spektroskopischen Daten nicht aussagekräftig waren, können wir die Bildung des Produktes nur durch die Elementaranalysedaten bestätigen, die gut mit den theoretisch berechneten Werten übereinstimmen.

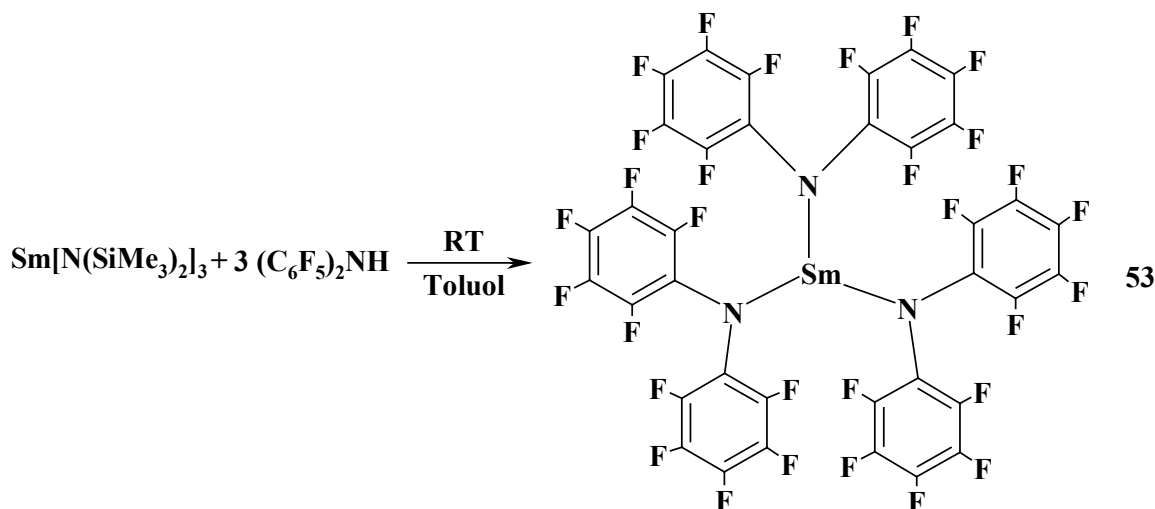
Versuche, die synthetisierten Amido-Komplexe **50-52** in Umsetzungen mit Me₃SiCl und BCl₃ in die Chloroderivate zu überführen, sind gescheitert. Während Me₃SiCl sich als inaktiv erwiesen hat, führt die Verwendung von BCl₃ vermutlich zur Disproportionierung. Die Elementaranalysedaten der isolierten pentanunlöslichen Feststoffe stimmen mit den theoretisch für die gewünschten Produkte berechneten Werte nicht überein, wobei der pentanlösliche Anteil diamagnetische Eigenschaften besitzt.

Es ist uns also gelungen, die fluorhaltigen Amido-Komplexe des Vanadiums-(IV) **50-52** herzustellen, wobei alle Versuche, den selektiven Cl/NMe₂-Austausch durchzuführen, erfolglos waren.

2.3 Amide des Samariums und Yttriums

Da bereits bekannt war, dass bei der Verwendung der Amin-Methateseroute^[23] in der Lanthanidchemie oft unerwartete Produkte entstehen^[136], wurde als erstes Ziel die Reaktivitätsuntersuchung der Pentafluoranilin-Derivate Decafluordiphenylamin, 2-Pentafluorphenylaminopyridin und N,N'-bis-Pentafluorphenyl-1,2-diaminobenzol **27** gegenüber [Sm{N(SiMe₃)₂}]₃ gesetzt. Zu diesem Zweck wurde das Samarium-*tris*-Silazylamid aus SmCl₃ und LiN(SiMe₃)₂ in THF nach einer bekannten Literaturvorschrift^[228] hergestellt.

Bei der Umsetzung von [Sm{N(SiMe₃)₂}]₃ mit (C₆F₅)₂NH bei Raumtemperatur in Toluol entsteht unabhängig vom Verhältnis der Reagenzien ein rot-oranger Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vakuum als tris-DFDPA-Komplex [Sm{N(C₆F₅)₂}]₃ **53** identifiziert wurde:



Während im ¹H-NMR-Spektrum von **53** keine Protonen-Signale beobachtet werden, sind im ¹⁹F-NMR-Spektrum drei Peaks im Intensitätsverhältnis 2:2:1 zu sehen. Interessant ist, dass in C₆D₆ die Aufspaltung dieser Signale vom gewöhnlichen Muster t:t:d abweicht. Der Peak der *ortho*-Fluoratome erscheint hier als breites Singulett, d.h. es wird keine Kopplung mit den benachbarten *meta*-Atomen beobachtet, was auf den Einfluss des Samariums zurückzuführen ist. Als Folge dessen werden die *meta*-F-Atome nicht als gewöhnliches Triplett sondern als Dublett beobachtet.

Die Struktur von **53** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einkristalle wurden aus Toluol bei -30°C in Form hellbrauner Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert

monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **53** im Kristall ist in Abb. 45 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

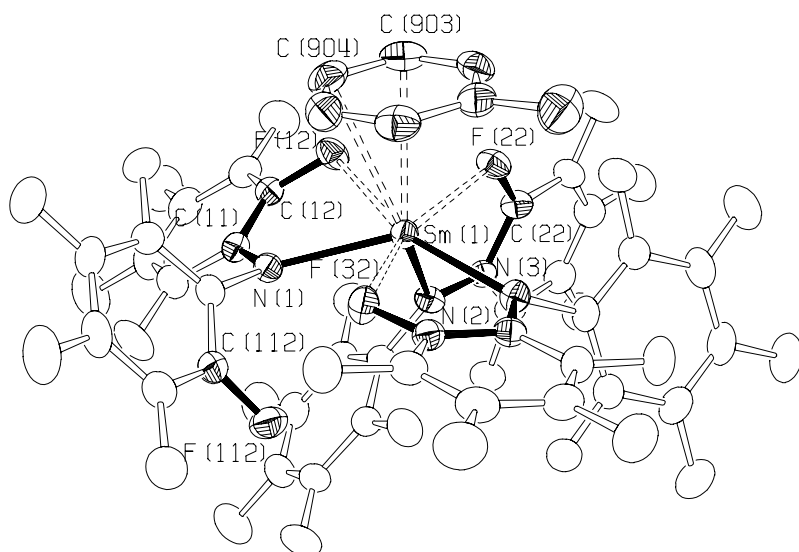


Abb. 45: Molekülstruktur von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]\cdot\text{Toluol}$ **53** im Kristall (das Chelatligandgerüst sowie andere diskutierte Bindungen sind fett hervorgehoben)

Das Samariumatom in **53** ist von drei Stickstoffatomen und drei Fluoratomen der DFDPA-Liganden sowie zwei Kohlenstoffatomen der toluolischer Doppelbindung umgeben und besitzt eine pseudopentagonal-bipyramidale Koordination, wobei das Koordinationspolyeder stark verzerrt ist. Zwei der Stickstoff- und alle drei Fluoratome besetzen äquatoriale Positionen, wobei das dritte N-Atom und der Zentroid der C-C Doppelbindung die axialen Positionen einnehmen. Aufgrund der sterischen Spannung im System sind die C_6F_5 -Ringe der DFDPA-Fragmente propellerartig zueinander angeordnet. Interessant ist, dass die Lewis-Acidität des Metallzentrums in der Verbindung so stark ist, dass es eine Donor-Akzeptor Bindung mit der relativ schwachen Lewis-Base Toluol ausbildet. Solch ein Effekt ist bereits von *J.G. Watkin* bekannt, der ihn im analogen Neodym-Komplex $[\text{Nd}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\text{Tol})]$ beobachtet hat^[175]. Jeder der DFDPA-Liganden bildet eine Donor-Akzeptor-Sm-F-Bindung aus, wobei das Metallatom ausschließlich mit den *ortho*-F-Substituenten der C_6F_5 -Ringe verbunden ist. Die Kontakte Sm(1)-F(12), Sm(1)-F(22) und Sm(1)-F(32) betragen 262.99(12), 252.24(12) und 254.06(12) pm und sind somit sehr ähnlich den Sm-F-Wechselwirkungen in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]$ (\varnothing 257.1 pm^[175]), in der ebenfalls drei koordinative M-F-Kontakte realisiert sind. Interessant ist, dass die Bildung der Donor-Akzeptor Sm-F-Wechselwirkungen die entsprechenden C-F-Bindungen beeinträchtigt. So ist der Abstand C(12)-F(12) mit 136.8(2) pm um etwa 2-3 pm länger als die C-F-

Bindungen, deren F-Atome keine Kontakte zum Metallzentrum ausbilden – z.B. C(112)-F(112) mit 134.1(3) pm. Die Abstände Sm(1)-N(1), Sm(1)-N(2) und Sm(1)-N(3) mit $\bar{\varnothing}$ 236.6 pm sind etwas länger als die Sm-N- σ -Einfachbindung in [Sm{N(SiMe₃)₂}₃] 229.3(7) pm, sie besitzen aber praktisch die gleiche Länge wie die Sm-N-Bindungen in [Sm{N(SiMe₃)(C₆F₅)}₃] ($\bar{\varnothing}$ 234.0 pm ^[175]). Die Summe aller Winkel um das Stickstoffatom N(1) in **53** beträgt 358.37°, was auf eine sp²-Hybridisierung hinweist. Dies gilt auch für die Atome N(2) und N(3).

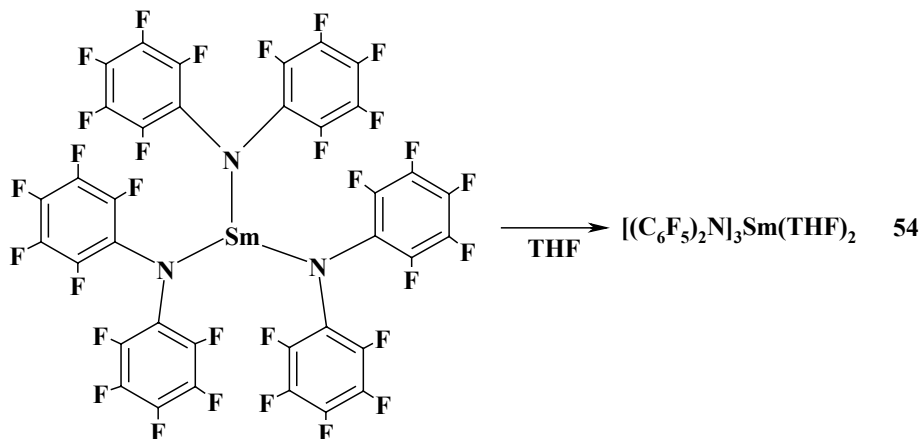
Sm(1)-N(1)	237.1(2)	N(2)-Sm(1)-N(1)	88.28(6)
Sm(1)-N(2)	236.5(2)	N(3)-Sm(1)-N(2)	94.00(6)
Sm(1)-N(3)	236.0(2)	N(3)-Sm(1)-N(1)	133.13(6)
Sm(1)-F(12)	262.99(12)	F(22)-Sm(1)-F(12)	66.06(4)
Sm(1)-F(22)	252.24(12)	F(22)-Sm(1)-F(32)	155.32(4)
Sm(1)-F(32)	254.06(12)	F(32)-Sm(1)-F(12)	135.86(4)
Sm(1)-C(903)	296.2(2)	N(1)-Sm(1)-C(903)	104.22(7)
Sm(1)-C(904)	298.4(2)	N(2)-Sm(1)-C(903)	127.02(7)
N(1)-C(17)	141.7(3)	N(3)-Sm(1)-C(904)	121.62(7)
N(1)-C(11)	140.2(3)	N(2)-Sm(1)-C(904)	139.72(7)
C(112)-F(112)	134.1(3)	C(11)-N(1)-C(17)	114.9(2)
C(12)-F(12)	136.8(2)	C(11)-N(1)-Sm(1)	117.91(13)
		C(17)-N(1)-Sm(1)	125.60(13)
		C(12)-F(12)-Sm(1)	111.72(11)
		C(22)-F(22)-Sm(1)	117.77(11)
		C(32)-F(32)-Sm(1)	117.48(11)

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **53**

Interessant ist, dass das in die Kristallstruktur von **53** eingebundene Toluol beim Trocknen oder Waschen mit Pentan aus der Verbindung entfernt werden kann. Die spektroskopischen ¹H-NMR-Daten des auf diese Weise erhaltenen Produktes weisen keinerlei Toluolspuren auf. Wird nun das Reaktionsgemisch über längere Zeit erwärmt (~ 95°C), scheidet sich eine bräunliche, ölige Substanz an den Wänden des Reaktionsgefäßes ab, wobei die Menge von der Erwärmungszeit abhängt. Sie mischt sich nicht mit Toluol und Benzol, weist aber eine hervorragende Löslichkeit in THF auf. Überraschenderweise liefert diese Substanz gute spektroskopischen Daten. Während im ¹H-NMR-Spektrum nur die Restprotonen des Lösungsmittels beobachtet werden, erscheint im ¹⁹F-NMR-Spektrum das klassische Muster aus zwei Triplets und einem Dublett im Verhältnis 1:2:2. Die chemischen Verschiebungen der Signale unterscheiden sich aber von denen in **53**. Auf eine weitere Aufklärung der Struktur des Öls wurde verzichtet. Wir vermuten aber aufgrund der gesammelten Erfahrung mit den analogen Yttrium-Amiden (siehe unten), dass es sich hier um

$[\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^+[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]^-$ handelt, in dem als Kation die protonierte Form des bei der Reaktion entstandenen $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ auftritt.

Das THF-Addukt $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\text{THF})_2]$ **54** entsteht beim Versetzen von **53** mit THF. Bei der Zugabe des Lösungsmittels schlägt die Farbe der Substanz sofort von rot nach grünlich um. Das Produkt wurde als grüngraues Pulver isoliert. Da **53** keine H-Atome enthält, kann die ^1H -NMR Spektroskopie bei der Bestimmung der Anzahl der koordinierten THF-Moleküle in **51** nicht behilflich sein. Nach den Resultaten der Elementaranalyse beträgt sie zwei.

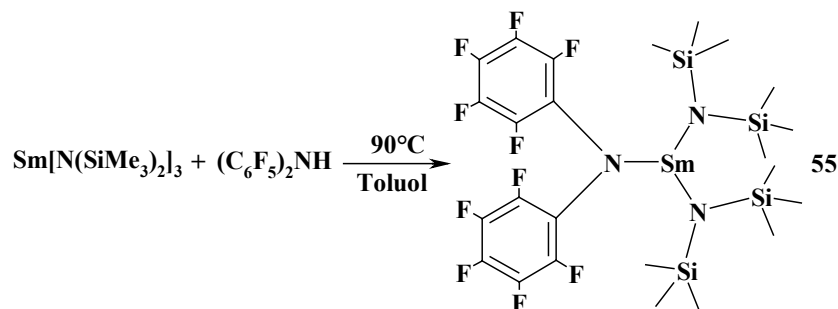


Bemerkenswert ist, dass bei der Zugabe von THF zum sterisch weniger als **53** angespannten Komplex $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]$ nur das Monoaddukt isoliert wurde^[176].

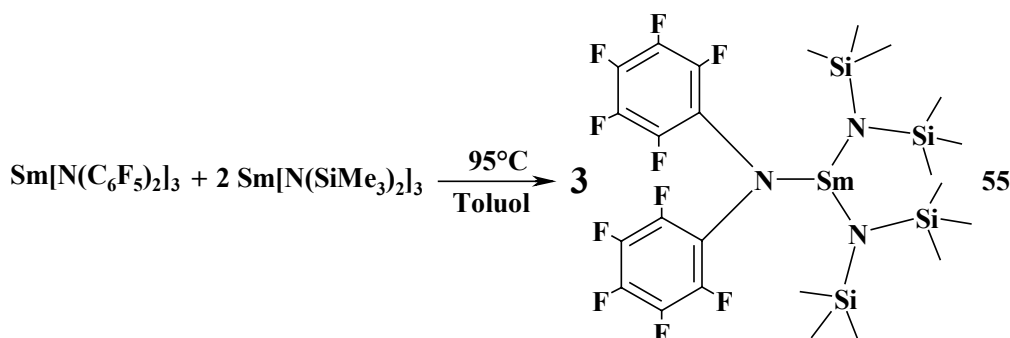
Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **54** werden drei Signale im Verhältnis 2:2:1 beobachtet, wobei auch hier die Peaks der *ortho*-F-Atome keine Kopplung mit den *meta*-Nachbarn aufweisen. Als Folge erscheinen letztere als Dublett.

Die Koordination von THF hat praktisch keinen Einfluss auf die Stärke der C-F-Bindungen in den C_6F_5 -Ringen. Während die C-F Valenzschwingungen im IR-Spektrum von **53** als intensives Dublett bei 1028 bzw. 1003 cm^{-1} beobachtet werden, sind diese Signale im Spektrum von **54** bei 1026 bzw. 1015 cm^{-1} zu sehen.

Wird nun $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ im Verhältnis 1:1 bei 90°C umgesetzt, entsteht nach 2-3 Stunden der monosubstituierte Komplex $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **55** mit 71% Ausbeute, wobei auch hier teilweise die ionische als Öl auffallende Verbindung $[\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^+[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]^-$ gebildet wird.



55 kann auch durch Komproportionierung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **55** synthetisiert werden. Die Reaktion verläuft innerhalb von 20-30 min und liefert **55** mit einer Gesamtausbeute von 89%:



55 weist im Unterschied zu **53** eine gute Löslichkeit in Pentan auf, aus dem bei -30°C die Einkristalle der Verbindung in Form farbloser Prismen erhalten wurden. Das Amid kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **55** im Kristall ist in Abb. 46 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

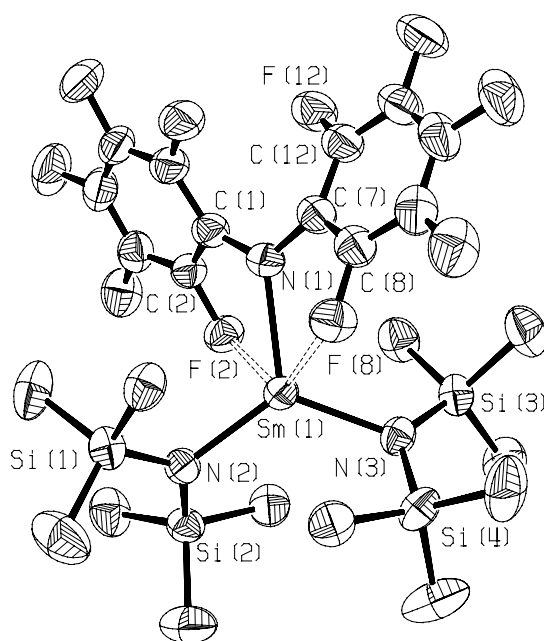


Abb. 46: Molekülstruktur von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **55** im Kristall

Das Samariumatom in **55** ist von zwei Fluoratomen und einem Stickstoffatom des DFDPA-Liganden sowie zwei Stickstoffatomen der Silazylamid-Gruppierungen umgeben und besetzt somit eine verzerrt tetragonal-pyramidale Koordination. Die axiale Position wird durch eines der Fluoratome besetzt. Der DFDPA-Ligand ist hier mit dem Metallzentrum κ^2 -verbunden. Eine ähnliche Bindungsweise wird auch im mono-substituierten Aluminium-Komplex $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{CH}_3)_2]$ **29** beobachtet. Interessanterweise sind die

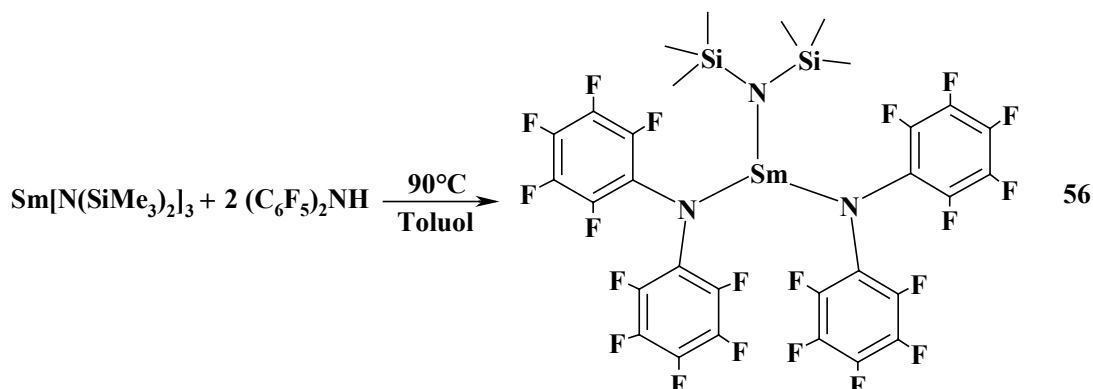
Abstände Sm(1)-N(2) und Sm(1)-N(3) mit \varnothing 222.6 pm kürzer als die entsprechenden Sm-N-Bindungen in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (229.3(7) pm). Dafür ist die dritte Sm-N-Bindung Sm(1)-N(1) im Vergleich zu der in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ um etwa 9 pm verlängert. Das weist auf die schwächeren Elektronen-Donor-Eigenschaften des DFDPA-Liganden im Vergleich zum $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten hin, dessen Einführung die restlichen Sm-N-Bindungen verstärkt. Die koordinativen Sm-F-Kontakte betragen in **55** 262.3(2) und 265.9(2) pm, was etwas länger als ist die in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]$ (\varnothing 257.1 pm ^[175]) und in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **53** (\varnothing 256.4 pm, siehe unten). Auch in diesem Fall sind die C-F-Bindungen, deren F-Atome die koordinativen Kontakte zum Samarium ausbilden, geschwächt. So betragen die Bindungen C(2)-F(2) und C(8)-F(8) 137.0 pm, während alle anderen C-F-Abstände etwa 3 pm kürzer sind.

N(1)-Sm(1)	238.6(2)	N(2)-Sm(1)-N(1)	119.80(9)
N(2)-Sm(1)	222.4(2)	N(2)-Sm(1)-N(3)	122.03(9)
N(3)-Sm(1)	222.8(2)	N(3)-Sm(1)-N(1)	117.01(9)
F(2)-Sm(1)	265.9(2)	F(8)-Sm(1)-F(2)	127.49(6)
F(8)-Sm(1)	262.3(2)	C(2)-F(2)-Sm(1)	110.6(2)
N(2)-Si(1)	171.2(3)	C(8)-F(8)-Sm(1)	110.3(2)
N(2)-Si(2)	170.9(2)	C(1)-N(1)-C(7)	122.0(3)
N(3)-Si(3)	171.1(3)	C(1)-N(1)-Sm(1)	119.5(2)
N(3)-Si(4)	171.2(3)	C(7)-N(1)-Sm(1)	118.4(2)
C(1)-N(1)	138.3(4)	Si(2)-N(2)-Si(1)	128.1(2)
C(7)-N(1)	138.5(4)	Si(2)-N(2)-Sm(1)	119.50(13)
C(2)-F(2)	137.0(3)	Si(1)-N(2)-Sm(1)	112.27(12)
C(8)-F(8)	137.0(4)	Si(3)-N(3)-Si(4)	127.37(15)
C(12)-F(12)	134.3(4)	Si(3)-N(3)-Sm(1)	119.65(13)
		Si(4)-N(3)-Sm(1)	112.85(13)

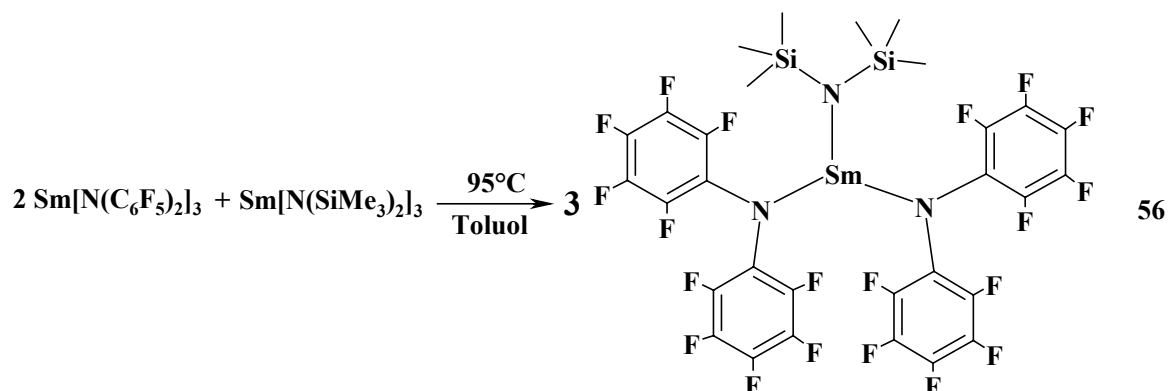
Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **55**

Interessant ist, dass die *ortho*-Fluoratome in **55** die für die anderen Komplexe mit DFDPA-Liganden beobachtete stärkere Abschirmung im Vergleich zu den *meta*- und *para*-Spezies nicht aufweisen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheinen sie als stark verbreitertes Singulett im Bereich der *meta*- und *para*-Signale, was auf den Einfluss des Samariumatoms zurückzuführen ist. Als Folge dessen ist der Peak der *meta*-F-Atome als Dublett zu sehen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Protonen der Silylgruppen stärker als in $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (-1.57 ppm) entschirmt und erscheinen bei -2.00 ppm. Das steht im Einklang mit der aus der Kristallstruktur bekannten Verkürzung der Sm-N-Bindung.

Auf die gleiche Weise wie **55** wird aus der Umsetzung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ im Verhältnis 1:2 bei 90°C der bis-DFDPA-Komplex $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ **56** mit mäßiger Ausbeute (54%) erhalten:



So wie auch **55** lässt sich **56** mit besserer Ausbeute (75%) über die Komproportionierung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **53** bei kurzen Reaktionszeiten (20-30 min) synthetisieren:

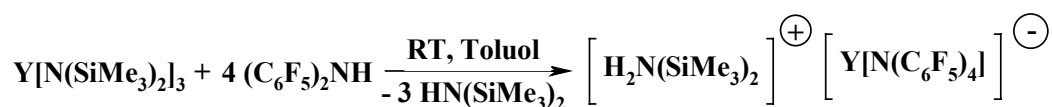


56 ist schlechter löslich als **55**, kann aber immer noch aus Pentan umkristallisiert werden. Die Versuche, Einkristalle des Komplexes zu bekommen, sind gescheitert.

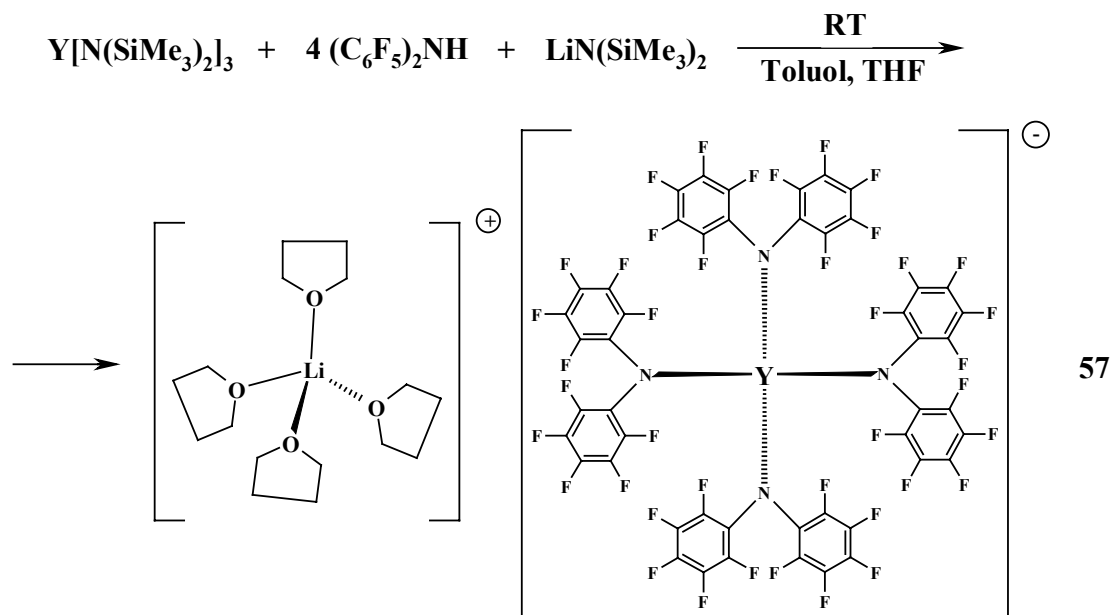
Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **56** sieht dem von **55** sehr ähnlich aus. Das Signal der *ortho*-Fluoratome erscheint zwischen den Peaks der *meta*- und *para*-Substituenten als stark verbreitertes Singulett. Die *meta*-F-Atome koppeln nur mit dem benachbarten Fluoratom in *para*-Position und sind als Dublett zu sehen. Das Signal der SiMe_3 -Protonen wird im ^1H -NMR-Spektrum von **56** bei -3.17 ppm beobachtet. Das lässt uns hier trotz keiner Strukturdaten auf eine noch stärkere Bindung $\text{Sm}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ als in **55** und dementsprechend eine noch $\text{Sm}-\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ schwächere Bindung schließen.

Überraschenderweise zeigt $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ eine andere Reaktivität gegenüber $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$. Die Umsetzung in Et_2O liefert keine interpretierbaren Ergebnisse; es bildet sich anscheinend ein Produktgemisch. Werden aber die beiden Substanzen bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt, so entsteht unabhängig vom Verhältnis der Reagenzien ein ölgiger Niederschlag,

der nach dem Waschen mit Pentan und Trocknung zu einer schwarzen, klebrigen Masse erstarrt. Diese löst sich nicht in Toluol, ist allerdings sehr gut THF-löslich. Die ^1H -NMR spektroskopischen Daten der Lösung in d^8 -THF weisen ein Singulett bei 0.15 ppm auf, im ^{19}F -NMR-Spektrum werden drei Signale im Verhältnis 2:2:1 beobachtet, was für DFDPA-haltige Systeme typisch ist. In Anbetracht der spektroskopischen Daten und Löslichkeitseigenschaften vermuten wir, dass in diesem Fall der ionischer Komplex $[\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^+[\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]^-$ entsteht, in dem das abgespaltene $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ als Base fungiert und das Kation bildet. Ein erstes Beispiel eines bis-Silylammoniumkations wurde bereits 1997 von *W. Schnick* als Titanat strukturell charakterisiert^[226]. Die Bildung ähnlicher Spezies haben wir auch bei der Reaktion von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ bei höheren Temperaturen vermutet (siehe oben).



Aufgrund des öligen Zustands war die Durchführung der Elementaranalyse des Produktes nicht möglich. Um die Vermutung zu überprüfen, wurde versucht, das $\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Kation gegen Lithium auszutauschen. Zu diesen Zwecken wurde die Reaktionslösung nach der oben beschriebenen Erzeugung der ionischen Spezies mit einer Lösung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF versetzt.



Aus der eingedampften Lösung fällt bei -30°C eine schwarze ölige Masse aus, die langsam kristallisiert. Nach mehreren Wochen entstehen aus der Masse weiße Kristalle, die nach den Angaben der Kristallstrukturanalyse dem ionischen Komplex $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4]$ **57**

entsprechen. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Molekülstruktur des Anions von **57** im Kristall ist in Abb. 47 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

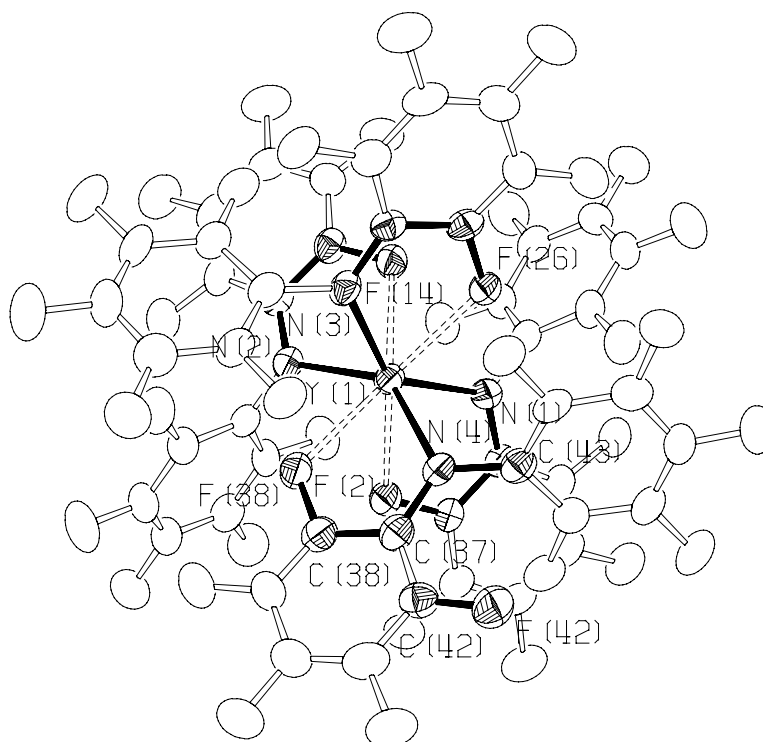


Abb. 47: Molekülstruktur des Anions $[Y\{N(C_6F_5)_2\}_4]^-$ von **57** im Kristall (das Chelatligandengerüst sowie andere diskutierte Bindungen sind fett hervorgehoben)

Das Kation von **57** ist eine $[Li(THF)_4]^+$ -Spezies, die vom Anion getrennt ist. Das Lithiumion ist von den vier Sauerstoffatomen der THF-Moleküle umgeben und besitzt eine tetraedrische Koordination mit $\bar{\Delta}$ Li-O 193.52 pm.

Das Yttriumatom im Anion von **57** ist von vier Stickstoff- und vier Fluoratomen der DFDPA-Liganden umgeben. Jeder der fluorhaltigen Liganden bildet mit dem Metallzentrum eine Y-N-Einfachbindung und einen koordinativen Y-F-Kontakt aus und ist somit mit dem Samarium η^2 -gebunden. Die Abstände Y(1)-N(1), Y(1)-N(2), Y(1)-N(3) und Y(1)-N(4) sind nicht gleichlang. Sie betragen 233.4(5), 234.3(5), 235.1(5) und 235.7(5) pm und sind wesentlich länger als die Y-N- σ -Bindung 222.4(6) pm in $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ ^[133]. Die Donor-Akzeptor Wechselwirkungen Y-F sind in **57** paarweise unterschiedlich: zwei davon betragen 243.9(3) und 245.0(3) pm, die anderen zwei sind mit Abständen von 249.8(3) und 252.5(4) pm etwas länger. In dem literaturbekannten Komplex $[\{HC(SiMe_2N(2-FC_6F_4))\}_3Y(OEt_2)]$ beträgt die koordinative Y-F-Bindung 247.9 pm im Durchschnitt ^[29]. Interessant ist, dass die Bildung der Donor-Akzeptor Kontakte Y-F die

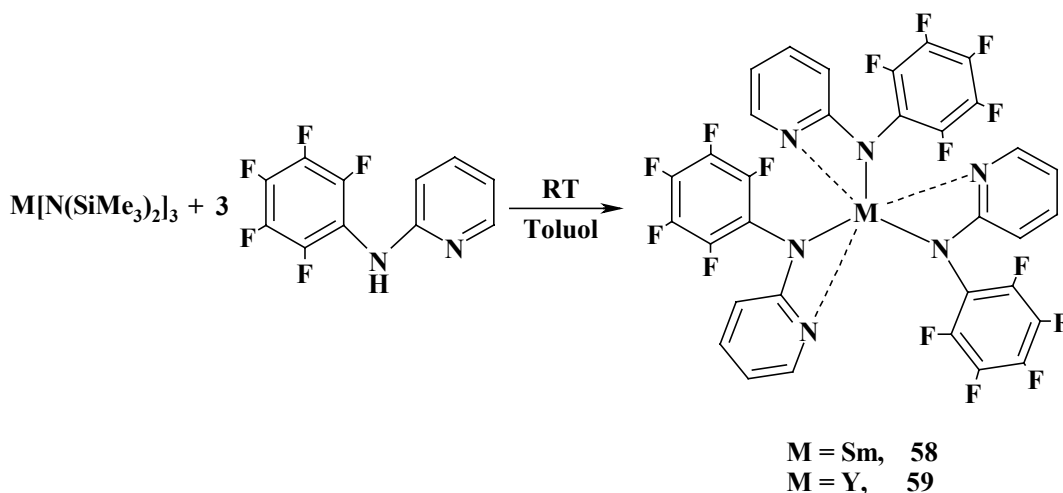
entsprechenden C-F-Bindungen beeinträchtigt. So ist z.B. der Abstand C(38)-F(38) mit 138.2(7) pm etwas länger als C(42)-F(42).

Y(1)-N(1)	233.4(5)	N(1)-Y(1)-N(2)	104.9(2)
Y(1)-N(2)	234.3(5)	N(3)-Y(1)-N(4)	98.8(2)
Y(1)-N(3)	235.1(5)	N(2)-Y(1)-N(3)	92.3(2)
Y(1)-N(4)	235.7(5)	N(1)-Y(1)-N(4)	92.3(2)
Y(1)-F(2)	252.5(4)	N(1)-Y(1)-N(3)	138.4(2)
Y(1)-F(14)	249.8(3)	N(2)-Y(1)-N(4)	139.4(2)
Y(1)-F(26)	243.9(3)	F(2)-Y(1)-F(14)	120.65(12)
Y(1)-F(38)	245.0(3)	F(26)-Y(1)-F(38)	144.75(11)
C(43)-N(4)	140.3(8)	F(14)-Y(1)-F(26)	63.65(11)
C(37)-N(4)	137.7(8)	F(2)-Y(1)-F(38)	64.25(11)
C(42)-F(42)	134.6(8)	F(14)-Y(1)-F(38)	138.48(11)
C(38)-F(38)	138.2(7)	F(2)-Y(1)-F(26)	136.79(11)
		C(43)-N(4)-C(37)	120.7(5)
		C(43)-N(4)-Y(1)	116.7(4)
		C(37)-N(4)-Y(1)	121.5(4)

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **57**

Interessanterweise bildet **57** in Toluol eine Emulsion zweier flüssiger Phasen. In THF ist die Substanz dagegen sehr gut löslich. ¹H-NMR-Spektrum von **57** zeigt zwei verbreiterte Signale der koordinierten THF-Moleküle, im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist die gewohnte Serie aus einem Dublett und zwei Triplets im Verhältnis 2:2:1 zu sehen, wobei der Peak der *ortho*-Fluoratome um etwa 13 ppm zu schwächerem Feld verschoben ist.

So wie auch im Falle des Titans demonstriert 2-Pentafluorophenylaminopyridin im Vergleich zu (C₆F₅)₂NH eine höhere Reaktivität gegenüber [Sm{N(SiMe₃)₂}₃] und [Y{N(SiMe₃)₂}₃]. Bei den Reaktionen bilden sich unabhängig vom Verhältnis der Reagenzien ausschließlich die tris-substituierten Komplexe [Sm{N(C₆F₅)(NC₅H₄)}₃] **58** und [Y{N(C₆F₅)(NC₅H₄)}₃] **59**, die nach dem Waschen mit Pentan als hellgelbe Pulver isoliert wurden:



Auch beim Erwärmen der 1:1- und 1:2-Reaktionsgemische wurde keine Komproportionierung zu mono- und bis-PFAP-Komplexen beobachtet.

Die beiden Produkte weisen eine mäßige Löslichkeit in Benzol und Toluol auf. Die Signale der Pyridyl-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum der benzolischen Lösung sind verbreitert, was durch die Existenz von zwei Isomeren (facial und meridional) in diesem Lösungsmittel erklärt werden kann. Dieser Effekt wurde bereits am Beispiel des Aluminium-Komplexes $[\text{Al}(\text{PFAP})_3]$ **31** beschrieben^[192], in dem jeder der Liganden mit dem Zentralatom κ^2 -(N,F)-verbunden ist. Die Verbreiterung der ^1H -NMR-Signale bei Raumtemperatur kann also als indirekter Beweis der Koordination der Pyridyl-N-Atome am Metallzentrum auch in **58** und **59** betrachtet werden.

Die κ^2 -Koordination kann durch die Einführung eines koordinierenden Lösungsmittels aufgehoben werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von **58** und **59** in d^8 -THF erscheinen die Pyridyl-Protonen als vier schmale Signale im aromatischen Bereich. Die Fluoratome sind in beiden Fällen als Signalgruppe aus zwei Triplets und einem Dublett im Verhältnis 1:2:2 zu sehen.

Bei der Umsetzung von $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit N,N'-bis-Pentafluorphenyl-1,2-diaminobenzol **27** bei Raumtemperatur in Toluol entsteht eine grünliche Lösung, aus der überraschenderweise Einkristalle von $\text{Li}[\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})_2]$ **60** als dunkelbraune Prismen erhalten wurden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **60** im Kristall ist in Abb. 48 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

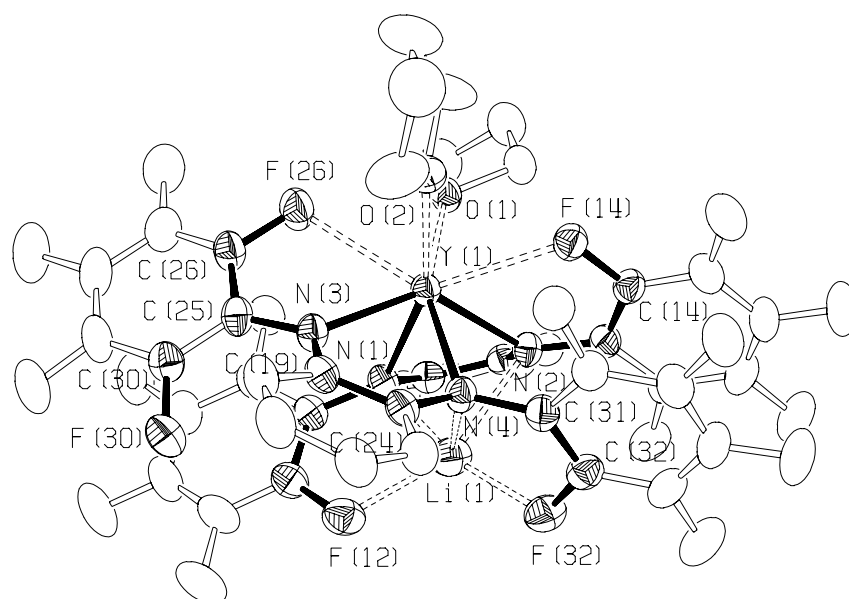


Abb. 48: Molekülstruktur von $\text{Li}[\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})_2]$ **60** im Kristall (das Chelatligandgerüst sowie andere diskutierte Bindungen sind fett hervorgehoben)

59 hat eine ionische Struktur, in der das Lithium-Kation mit dem $[Y\{(NC_6F_5)_2C_6H_4\}_2(THF)_2]$ -Anion über Donor-Akzeptor-Kontakte mit zwei Fluor- und drei Stickstoffatomen der DFDAB-Liganden verbunden ist. Lithium besitzt somit eine tetragonal pyramidale Koordination, wobei eines der N-Atome (N(4)) die axiale Position einnimmt und zwei F- sowie zwei N-Atome in einer Ebene mit dem Lithiumatom liegen. Die Koordinationsabstände Li(1)-F(12) und Li(1)-F(32) liegen im für Donor-Akzeptor Li-F-Bindungen angesehenen Bereich von 195-230 pm^[198], wobei Li(1)-F(32) mit 196.8(5) pm deutlich kürzer als Li(1)-F(12) mit 210.2(6) pm ist und somit an der unteren Grenze der koordinativen Li-F-Kontakte liegt. Interessant ist, dass einer von drei Li-N-Abständen deutlich kürzer als die anderen zwei ist: N(1)-Li(1) beträgt 210.6(5) pm und ist gleich der langen (μ^2)N-Li-Einfachbindung in $[Li_2\{N(C_6F_5)_2\}_2(OEt_2)_2]$ **22** (\varnothing 210.8 pm, vgl. auch mit \varnothing 201.3 pm in $[Li_2(NPh)_2(OEt_2)_2]$ ^[201]). Li(1)-N(4) ist dabei um etwa 13 pm länger. Der Abstand Li(1)-N(2) ist mit 242.4(6) pm der längste und kann als lange koordinative Bindung betrachtet werden. Das Yttriumatom in **60** ist von zwei Fluor- und den vier Stickstoffatomen der DFDAB-Liganden und den zwei Sauerstoffatomen der THF-Moleküle umgeben. Obwohl der Abstand Li(1)-Y(1) mit 290.2(5) pm deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Lithium und Yttrium ist (463 pm^[202]), vermuten wir, dass diese Wechselwirkung eher als Folge der geometrischen Anordnung der Atome in **60** zu betrachten ist. Alle vier Y-N-Bindungen sind im Vergleich zu einer Y-N- σ -Bindung 222.4(6) pm in $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ ^[133] verlängert. Der Durchschnittswert Y-N in **60** beträgt 237.1 pm und ist dem in $[Li(THF)_4][Y\{N(C_6F_5)_2\}_4]$ **57** (\varnothing 235.6 pm) ähnlich. Die koordinativen Y-O-Kontakte mit \varnothing 238.6 pm liegen im für diese Wechselwirkung typischen Bereich. Der Y-O-Donor-Akzeptor-Kontakt beträgt z.B. in $[\{HC(SiMe_2N(2-FC_6F_4))\}_3Y(OEt_2)]$ 243.7(8) pm^[29]. Die Abstände Y(1)-F(14) und Y(1)-F(26) sind mit 262.31(14) und 264.3(2) pm als lange Donor-Akzeptor-Bindungen zu betrachten. Sie sind um ca. 14 pm länger als die Y-F-Wechselwirkungen in **57** (\varnothing 248.6 ppm). So wie auch im Falle von **57**, sind die C-F-Bindungen, in denen die Fluoratome noch an eines der Metallzentren (Yttrium bzw. Lithium) koordiniert sind, etwas verlängert. So betragen die Abstände C(12)-F(12) und C(14)-F(14) 136.3(3) pm und 137.3(3) pm und sind somit im Vergleich zu der Bindung C(30)-F(30) geringfügig verlängert. Die Stickstoffatome der DFDAB-Chelatliganden sind sp^2 -hybridisiert, was an den Summen aller Bindungswinkel um diese Spezies zu erkennen ist: z.B. $\Sigma N(3) = 359.93^\circ$ und $\Sigma N(4) = 351.12^\circ$.

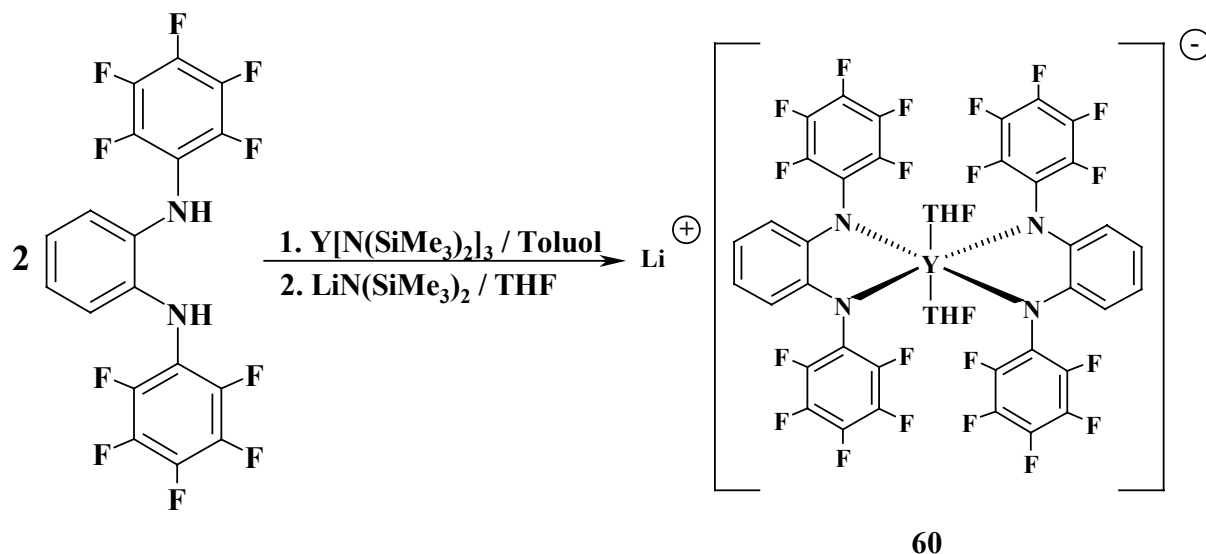
N(1)-Y(1)	237.4(2)	N(1)-Y(1)-N(2)	66.41(7)
N(2)-Y(1)	238.9(2)	N(3)-Y(1)-N(2)	136.69(7)
N(3)-Y(1)	233.0(2)	N(3)-Y(1)-N(1)	83.08(7)
N(4)-Y(1)	239.1(2)	N(3)-Y(1)-N(4)	69.18(7)
N(1)-Li(1)	210.6(5)	N(1)-Y(1)-N(4)	91.54(7)
N(2)-Li(1)	242.4(6)	N(2)-Y(1)-N(4)	81.21(7)
N(4)-Li(1)	223.3(5)	O(2)-Y(1)-N(2)	130.78(7)
O(1)-Y(1)	240.2(2)	N(3)-Y(1)-O(1)	133.39(7)
O(2)-Y(1)	236.9(2)	O(2)-Y(1)-O(1)	82.31(7)
F(14)-Y(1)	262.31(14)	C(14)-F(14)-Y(1)	116.07(13)
F(26)-Y(1)	264.3(2)	C(26)-F(26)-Y(1)	112.4(2)
F(12)-Li(1)	210.2(6)	C(12)-F(12)-Li(1)	111.9(2)
F(32)-Li(1)	196.8(5)	C(32)-F(32)-Li(1)	111.5(2)
Y(1)-Li(1)	290.2(5)	Li(1)-N(1)-Y(1)	80.5(2)
C(19)-N(3)	140.6(3)	Y(1)-N(2)-Li(1)	74.16(14)
C(25)-N(3)	137.6(3)	Li(1)-N(4)-Y(1)	77.7(2)
C(24)-N(4)	143.1(3)	C(31)-N(4)-C(24)	113.5(2)
C(31)-N(4)	140.9(3)	C(31)-N(4)-Y(1)	123.5(2)
C(12)-F(12)	136.3(3)	C(24)-N(4)-Y(1)	114.14(15)
C(14)-F(14)	137.3(3)	C(25)-N(3)-C(19)	120.3(2)
C(26)-F(26)	137.4(3)	C(25)-N(3)-Y(1)	122.0(2)
C(32)-F(32)	136.3(3)	C(19)-N(3)-Y(1)	117.7(2)
C(30)-F(30)	135.0(3)	F(32)-Li(1)-F(12)	117.1(3)
		N(1)-Li(1)-N(4)	103.8(2)
		N(1)-Li(1)-N(2)	69.9(2)
		N(4)-Li(1)-N(2)	83.7(2)
		F(32)-Li(1)-Y(1)	121.7(2)
		F(12)-Li(1)-Y(1)	109.6(2)
		N(1)-Li(1)-Y(1)	53.80(13)

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **60**

Da während der Umsetzung von $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ mit N,N'-bis-Pentafluorphenyl-1,2-diaminobenzol **27** weder THF noch eine Lithiumspezies eingesetzt wurden, liegt wohl die Ursache, warum hier **60** entstanden ist, an den Vorstufen. Da $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ aus der Reaktion von YCl_3 mit $LiN(SiMe_3)_2$ in THF erhalten wurde, vermuten wir, dass das auf diesem Weg hergestellte Edukt als Verunreinigung $[LiN(SiMe_3)_2(THF)]$ enthielt, das während der Reinigungsprozedur von $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ mit Pentan extrahiert und bei 85°C im Vakuum mitsublimiert ist. Obwohl die Menge an isoliertem **60** sehr gering war (3-4 Kristalle, also das absolute Minorprodukt), ist generell festzustellen, dass Lithiumsalze für die Synthese der Lanthanidamide weniger geeignet als Natriumamide sind. Die Bildung solcher Verunreinigungen wurde bereits 1994 in der Literatur beschrieben ^[227].

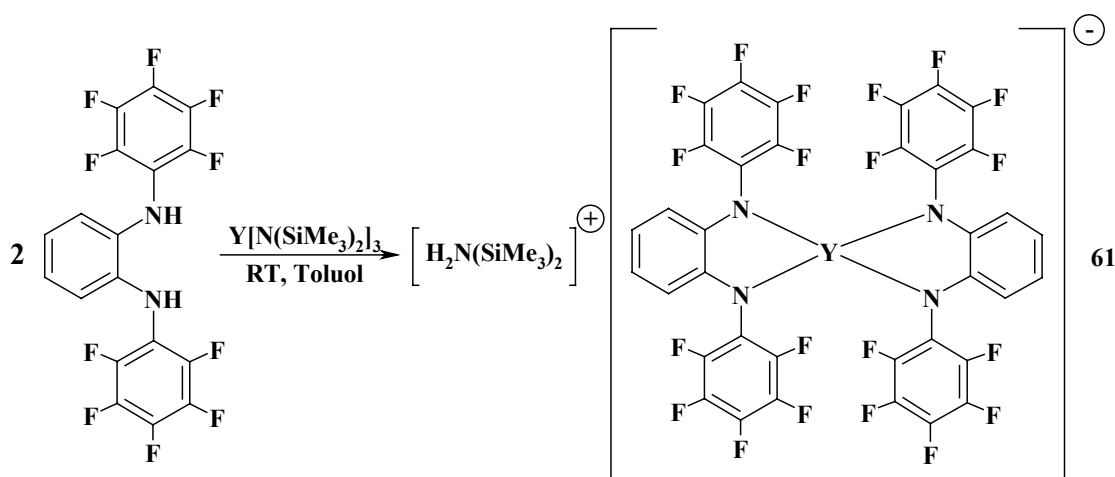
Die hochreinen Amide $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ und $[Sm\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ können bei der Reaktion der entsprechenden Metallchloride mit $NaN(SiMe_3)_2$ bei Raumtemperatur in THF synthetisiert werden.

Um **60** gezielt herzustellen wurde Li-freies $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ und N,N'-bis-Pentafluorophenyl-1,2-diaminobenzol **27** in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt und die Reaktionslösung anschließend mit $LiN(SiMe_3)_2$ in THF versetzt. Die Umsetzung führt tatsächlich zu **60**, das als grünes extrem luftempfindliches Pulver isoliert wurde.



Das Produkt ist unlöslich in nicht koordinierenden Lösungsmitteln, weist aber eine gute Löslichkeit in THF auf. Im 1H -NMR-Spektrum von **60** werden die Peaks des koordinierten THF und zwei Signale der aromatischen Protonen beobachtet, dessen Integration auf zwei THF-Einheiten pro Komplexmolekül hinweist. Im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheinen erwartungsgemäß zwei Triplets und ein Dublett im Intensitätsverhältnis 1:2:2. Auch hier sind die Peaks der *ortho*-Fluoratome im Vergleich zu denen der *meta*- und *para*-Spezies stärker entschirmt.

So wie im Fall von **57** sollte nach unseren Vorstellungen auch bei der Synthese von **60** als Zwischenprodukt der ionische Komplex $[H_2N(SiMe_3)_2]^+[Y\{(NC_6F_5)_2C_6H_4\}_2]^-$ **61** entstehen. Dieser wurde tatsächlich bei der Reaktion von $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ mit N,N'-bis-Pentafluorophenyl-1,2-diaminobenzol **27** in Toluol bei Raumtemperatur synthetisiert und als weißgrünliches Pulver isoliert.



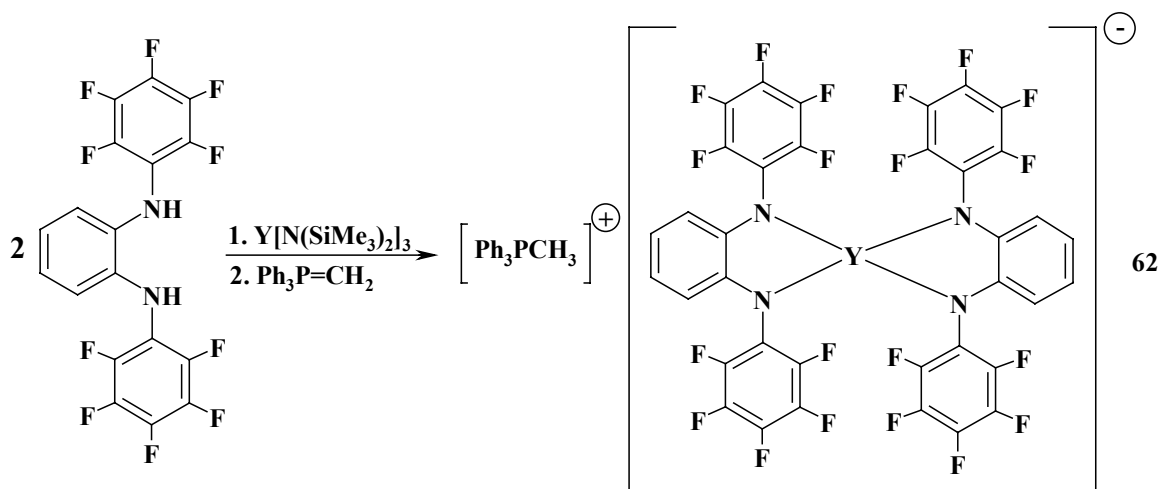
Interessant ist, dass **61** unabhängig vom Verhältnis der Reagenzien entsteht. Versuche, die mono-substituierte Verbindung $[Y\{(NC_6F_5)_2C_6H_4\}\{N(SiMe_3)_2\}]$ zu isolieren, waren erfolglos.

61 ist in aromatischen Lösungsmitteln löslich; die NMR-Spektren der Verbindung in C_6D_6 weisen aber auf ein dynamisches Verhalten des Systems in der Lösung hin. Sowohl 1H - als auch ^{19}F -NMR-Signale sind stark verbreitert und nicht integrierbar. In d^8 -THF ist jedoch ein anderes Bild zu sehen. Die aromatischen Protonen erscheinen als vier Peaks mit einer relativen Intensität von jeweils zwei, die N-gebundenen Wasserstoffatome werden bei 6.98 ppm als breites Singulett mit einer Intensität von zwei beobachtet. Unerklärlicherweise beträgt die Intensität des bei 0.11 ppm beobachteten Signals der $SiMe_3$ -Gruppen neun, was halb so viel wie erwartet ist. Wir haben zur Zeit keine sichere Erklärung für dieses Faktum. Es kann an der dimeren Struktur von **57** in THF mit verbrückenden $H_2N(SiMe_3)_2$ -Gruppen liegen, kann aber auch auf einen instrumentellen Fehler hinweisen. Ähnliche Schwierigkeiten gab es bei der Integration der Cp-Protonen in Titanamiden (siehe oben).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **61** werden sechs Signale beobachtet, d.h. die Verbindung besitzt zwei unterschiedliche C_6F_5 -Ringe in Lösung. Es sind zwei Gruppen von je drei Signalen mit dem relativen Intensitätsverhältnis in der Gruppen von 2:2:1 zu erkennen. Alle Peaks weisen eine feine Kopplungsstruktur auf. Die genaue Struktur des Komplexes bleibt aber noch unklar. Leider waren alle Versuche, Einkristalle von **61** zu erhalten, erfolglos.

Obwohl die genauen Untersuchungen nicht durchgeführt wurden, besitzen wir die Hinweise, dass bei der Reaktion von $[Sm\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ mit *N,N'*-bis-Pentafluorophenyl-1,2-diaminobenzol **27** in Toluol der zu **61** analoge Samariumkomplex entsteht. Die Verbindung zersetzt sich bei längerem Erhitzen in Toluol vermutlich unter C-F-Aktivierung.

Zur Bestätigung der Existenz von **61** wurde das Silylammoniumion in **61** durch Reaktion mit $Ph_3P=CH_2$ in das Phosphoniumsalz $[Ph_3PCH_3]^+[Y\{(NC_6F_5)_2C_6H_4\}_2]^-$ **62** überführt.



62 entsteht als grünes extrem luftempfindliches Pulver, das in Toluol ein Zweiphasensystem bildet. In koordinierenden Lösungsmitteln löst sich der Komplex dagegen sehr gut. Das 1H -NMR-Spektrum von **62** weist ein verbreitertes Dublett des P-gebundenen Methylrests und zwei Gruppen von aromatischen Signalen auf. Bei 5.86 und 6.09 ppm erscheinen die Protonen der C_6H_4 -Substituenten, während die Phenylpeaks des Ph_3P -Fragments bei 7.66 und 7.81 ppm zu sehen sind. Das im ^{13}C -NMR-Spektrum charakteristische Signal der Methylgruppe des Kations erscheint als schwaches Dublett ($^1J_{C-P} = 53.9$ Hz) bei 8.4 ppm. Die Fluoratome werden als Satz von drei Signalen mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:2 beobachtet, wobei das Signal der *ortho*-Fluoratome gegenüber den anderen um etwa 18 ppm ins schwächere Feld verschoben ist. Das Phosphoratom im Kation von **62** ist im ^{31}P -NMR-Spektrum in dem für Phosphoniumsalze charakteristischen Bereich bei 22.9 ppm zu sehen.

In diesem Teil der Arbeit wurde also die Reaktivität von $[Sm\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ und $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ gegenüber den Pentafluoraniliden DFDPA, PFAP und DFDAB untersucht. Obwohl direkte Metallierungen durch Umamidierung dieser Spezies generell selektiv verlaufen, bilden sich dabei oft unerwartete Produkte. Die Treibkraft all dieser Umamidierungsreaktionen ist das Bestreben der elektropositiven Metalle, den weniger basischen Amidoliganden mit der höheren Gruppenelektro negativität an sich zu binden.

E. Polymerisationskatalyse

1. Kenntnisstand und Zielsetzung

1.1 Olefin-Polymerisation

Die Entdeckung der übergangsmetallkatalysierten Olefinpolymerisation in den fünfziger Jahren war ein Wendepunkt in der technischen Herstellung von Kunststoffen. Im Laufe der Zeit haben sich auf diesem Gebiet verschiedene Klassen von Katalysatoren in der kommerziellen Anwendung durchgesetzt. Eines der wichtigsten Systeme sind die von *K. Ziegler* und *G. Natta* entwickelten heterogenen Katalysatoren, die aus Metallhalogeniden der Gruppe IV und Aluminiumalkylen bestehen und zur Bildung von hochkristallinen Polyolefinen führen^[229]. Die andere Katalysatorenklasse sind die Metallocene der vierten Gruppe, die aufgrund ihrer Löslichkeitseigenschaften die Voraussetzungen für ein homogenes Polymerisationsverfahren schaffen^[230]. Sie besitzen nach der Aktivierung mit Aluminiumalkylen zwar nur eine mäßige Aktivität in der Ethenpolymerisation, konnten aber nach ihrer Strukturaufklärung einen wichtigen Beitrag zur Klärung des Mechanismus der Olefinpolymerisation liefern, indem sie als lösliche Modelle für die bisher heterogenen Systeme fungierten. 1964 wurde von *E.J. Arlman* und *P. Cossee* ein Mechanismus für die Polyinsertion postuliert (Abb. 49), der bis heute gebräuchlich ist^[231].

Das Metall weist zwei mögliche Koordinationsstellen auf. Eine davon ist verfügbar, so dass das Monomer koordinieren kann und im Falle eines α -Olefins stereospezifisch ausgerichtet wird. Die andere Koordinationsstelle ist mit einem Alkyl liganden besetzt. Das Olefin insertiert in die M-C Bindung unter Bildung einer neuen Metall-Alkyl-Bindung. Das Kettenwachstum erfolgt durch wiederholte „migratory insertion reaction“, wobei die freigewordene Koordinationsstelle durch Anlagerung eines weiteren Monomermoleküls besetzt wird.

Nach der Beobachtung, dass Spuren von Wasser die Aktivität des Katalysatorsystems steigern und der darauf folgenden Einführung von Methylalumoxan (MAO), partiell hydrolysierten Al_2Me_6 als sehr effektiven Cokatalysator^[232], wurden die Metallocene zu den meistverwendeten Verbindungen in der homogenen Polymerisationskatalyse.

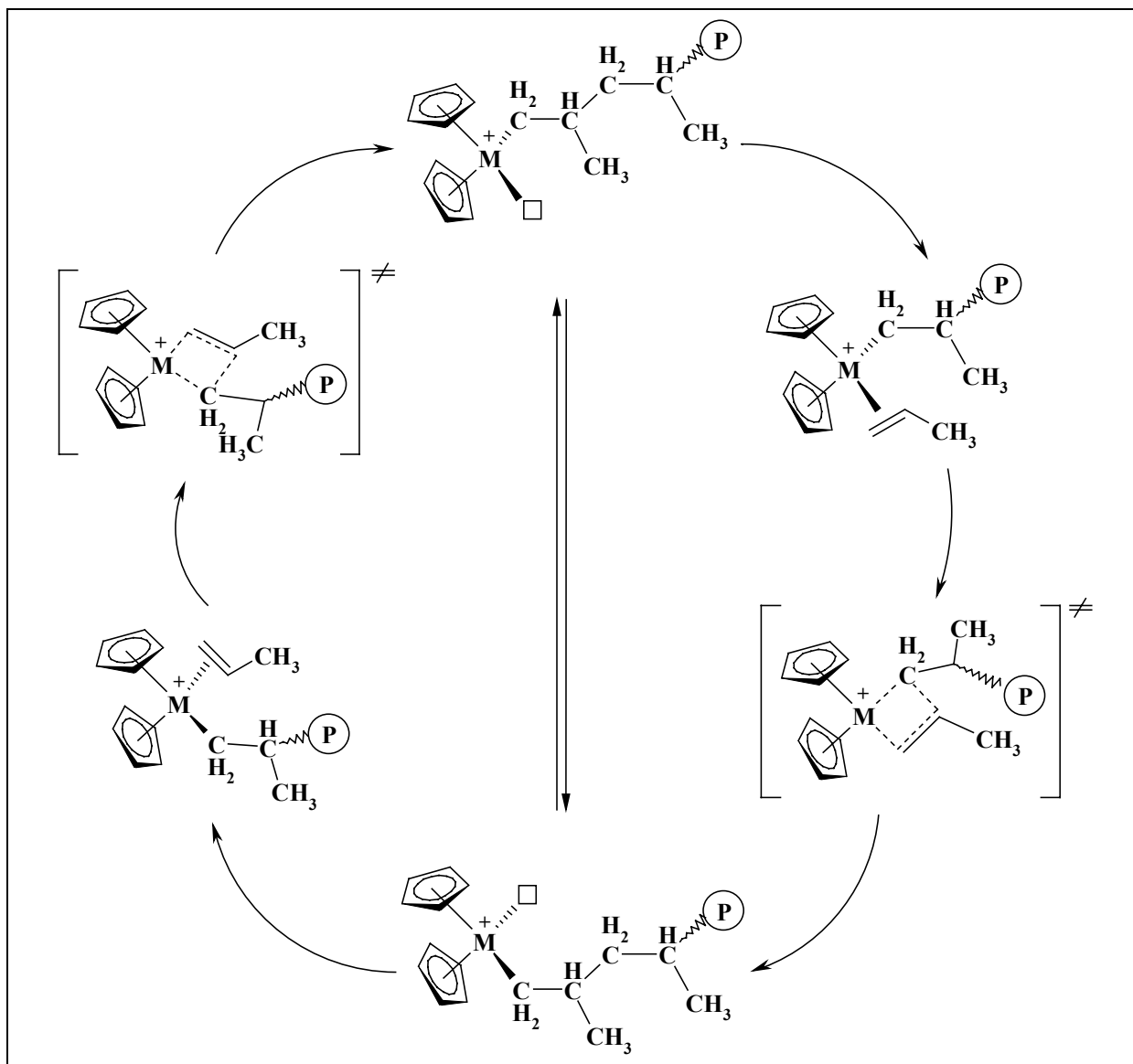


Abb. 49: Cossee-Arlman-Mechanismus angewendet auf die Metallocen-Katalyse

Es wurde eine Reihe von strukturell wohldefinierten Modellverbindungen erschaffen und an ihnen die Natur der aktiven Spezies in der Ziegler-Natta-Katalyse auf molekularer Ebene untersucht. Es wurde auch möglich, über die Molekül-Symmetrie der Metallocen-Katalysatoren die Taktizität von Polypropylenen zu kontrollieren^[233]. Das bekannteste Beispiel hierfür sind die *ansa*-Metallocensysteme von *H.H. Brintzinger*^[234]:

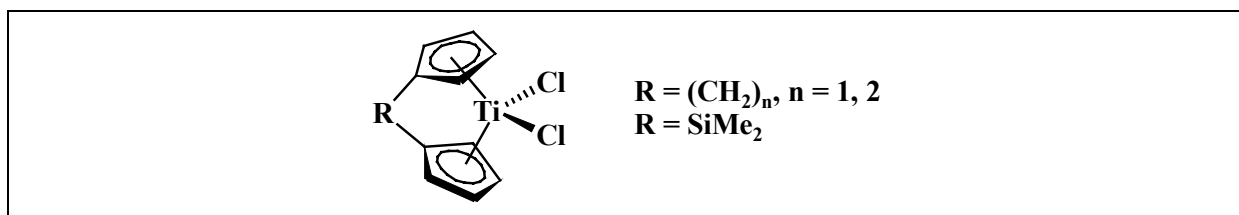


Abb. 50: Ansa-Metallocen-Katalysator nach *H.H. Brintzinger*

H.W. Turner und *R.R. Schrock* haben festgestellt, dass ein 14-Elektronen-Alkyl-Komplex des Typs $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) das Kettenwachstum forciert ^[235]. Kinetische Studien haben außerdem die bedeutende Rolle der α -agostischen Wechselwirkung zwischen der wachsenden Polymerkette und dem Übergangsmetall herausgestellt ^[236].

Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass nicht nur Metallocen-Spezies sondern auch andere Komplexe die Olefinpolymerisation katalysieren können, wobei nicht die Aktivität selber, sondern die Stereoselektivität der Reaktion eine immer wichtigere Rolle spielte ^[237]. So ermöglicht z.B. ein sogenannter „constraint geometry“ Komplex ^[238] (Abb. 51) die stereospezifische Copolymerisation des Ethens mit höheren 1-Alkenen oder Norbornen.

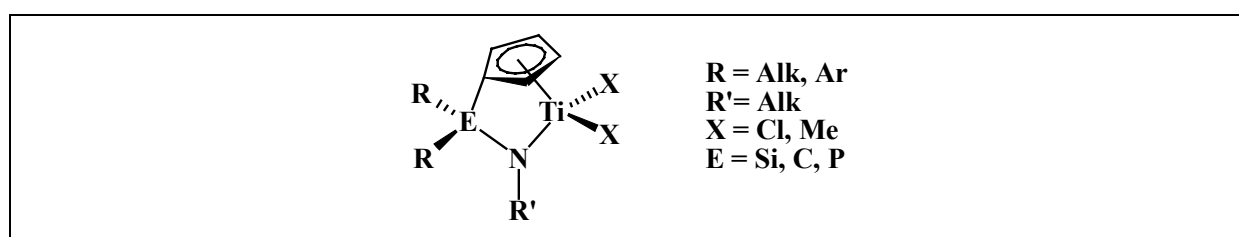


Abb. 51: „Constraint geometry“-Katalysatoren

Ganze Arbeitsgruppen beschäftigten sich mit der Optimierung der Substituenten am Cp-Ring. Unter anderem sind hier die Indenyl-^[239] und Fluorenyl-Komplexe ^[240] des Titans und Zirkoniums bekannt.

Später wurde auf dem Basis des Isolobalprinzips ^[241] die Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie formuliert ^[242], auf deren Basis sich die Palette der potentiellen Katalysatoren stark erweitern lässt. Die Übertragung dieses Prinzips u.a. auf Phosphor(V)-Imine ^[8] führte zur Entwicklung von neuen katalytisch aktiven Phosphoraniminato-Komplexen (Abb. 52), die sowohl in Olefin-Homo-^[12, 13], als auch in Olefin-Copolymerisation ^[243] erfolgreich eingesetzt werden. *D.W. Stephan* hat hier gezeigt, dass die Einführung der sterisch anspruchsvollen $t\text{Bu}_3\text{P}$ -Einheit am Stickstoffatom die katalytische Aktivität erheblich steigert.

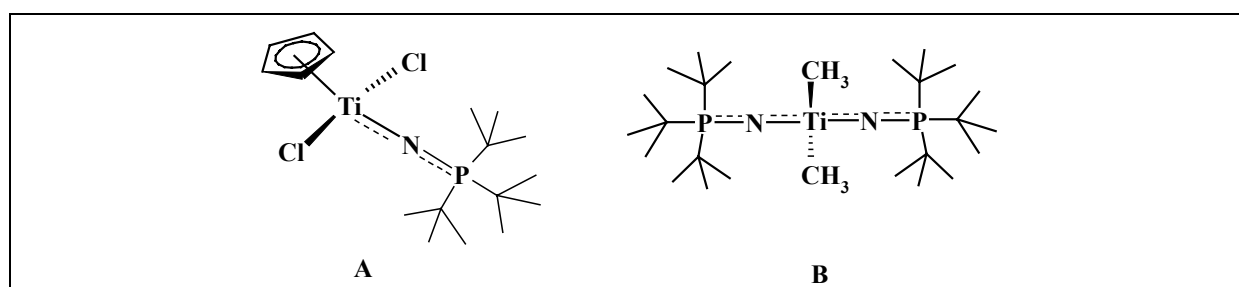


Abb. 52: Katalysatoren nach *D.W. Stephan*

Wie aus der Abb. 52 folgt, werden in der Olefinpolymerisation nicht nur Cp-haltige Systeme eingesetzt (siehe Struktur **B**). In der vinylischen Polymerisation von Norbornen haben sich Phosphoraniminatokomplexe des Nickels mit einer Heterocuban-Struktur $[\text{BrNi}(\text{NPMe}_3)]_4$ bewährt^[14].

Ein weiteres Beispiel für „non-Cp“-Katalysatoren sind die Chelatamide mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoff. Die aktivsten Vertreter in dieser Reihe sind Chelatamide von *J.D. McConville*^[22] (Abb. 53). Die Kombination der elektronischen und sterischen Eigenschaften dieser Dimethyltitanamide mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Cokatalysator bewirkt eine hohe katalytische Aktivität bereits bei Raumtemperatur in Hexan, wobei hier eine lebende Polymerisation von α -Olefinen beobachtet wird. In Toluol wird dagegen nur eine geringe Aktivität erreicht, was durch die koordinative Deaktivierung des sehr aktiven Metallkations mit dem aromatischen π -System des Toluols erklärt wird^[22].

Es sind auch weitere Chelatamide des Titans und Zirkoniums bekannt, die allerdings die Ethen-Homopolymerisation katalysieren^[16]. Die aktivsten Beispiele sind in Abb. 53 aufgeführt.

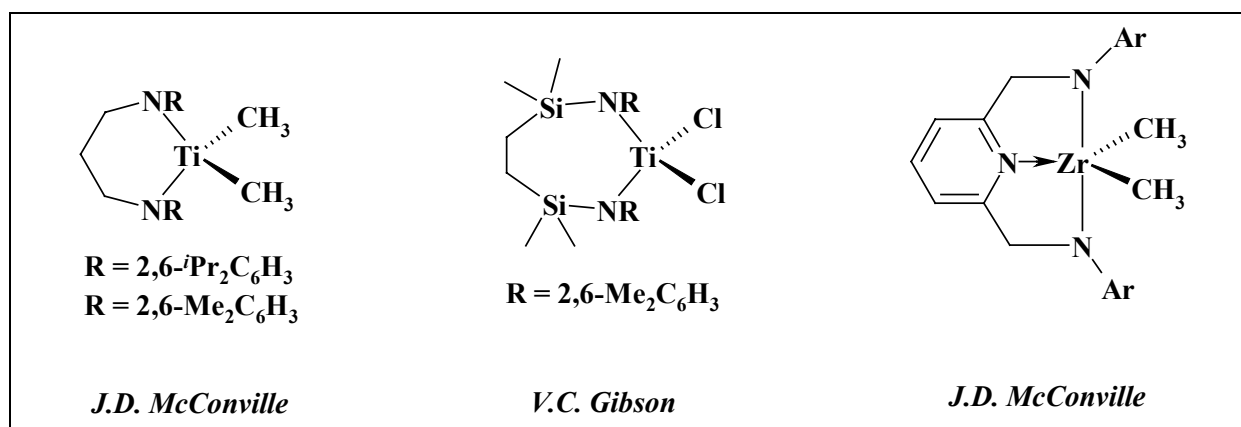


Abb. 53: Chelatamidokomplexe als Katalysatoren

Es wurde aber in der Katalysatorforschung nicht nur nach neuen Katalysatoren, sondern auch nach Cokatalysatoren gesucht. Zur Zeit sind generell zwei große Klassen von Aktivatoren bekannt – dies sind MAO, sämtliche Aluminiumalkyle und die sogenannten nicht koordinierenden Perfluorarylborate^[244], die Dank ihrer Neigung zur Methylabstraktion die eigentlich aktive „nackte“ kationische Alkyl-Spezies erzeugen (Abb. 54). Bei der Aktivierung mithilfe der Perfluorarylborate braucht man im Unterschied zu MAO nur ein Äquivalent des Cokatalysators, was einen großen technischen und wirtschaftlichen Vorteil hat. Da die borhaltigen Aktivatoren nur eine Abstraktionsfunktion erfüllen, werden hier als Katalysatorvorstufen die Alkylspezies der Übergangsmetalle benötigt^[12].

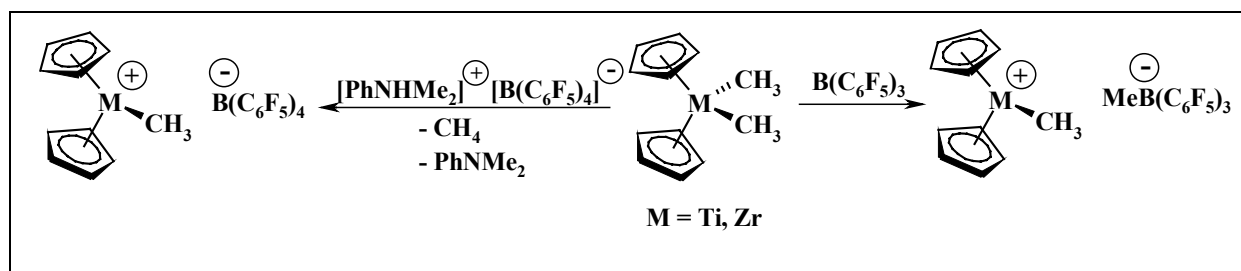


Abb. 54: Aktivierungsroute via Perfluorarylborane Perfluorarylborate

Wird z.B. der Phosphoraniminato-Komplex **B** (Abb. 52) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ aktiviert, so erhält man ein Polyethylen mit hohem Molekulargewicht. Die Polymerisationsergebnisse bei der Aktivierung von $[(^t\text{Bu}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2]$ mit MAO sind deutlich schlechter^[121].

Wie oben schon erwähnt wurde, werden die Metallocen-Katalysatoren auch in der Olefin-Copolymerisation eingesetzt^[245], etwa in der Darstellung von Ethylen-Propylen-Elastomeren (EPM)^[246]. Während die Titan- und Zirkonium-Verbindungen deutlich höhere Aktivitäten als Vanadiumkomplexe vom Typ $[\text{V}(\text{O})\text{X}_3]$ oder $[\text{VX}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl, OR, acac}$) in der Olefin-Homopolymerisation zeigen^[247], sind die letzteren wesentlich erfolgreicher in der Kautschuk-Herstellung^[248]. Die vanadiumkatalysierte Olefin-Copolymerisation liefert Polymere mit wertvollen mechanischen Eigenschaften (Elastizität, Festigkeit) und stellt ein aktuelles Forschungsgebiet in der chemischen Industrie dar^[249]. Der Polymerisationsmechanismus ist hier allerdings nicht ganz aufgeklärt. Untersuchungen von *S. Gambarotta* zufolge ist die in der Katalyse eigentlich aktive Spezies ein V(III)-Komplex, wobei Deaktivierungsprozesse unter V-C-Homolyse zu V(II)-Verbindungen führen^[250].

Vanadium-Prekatalysatoren werden mit Aluminiumalkylen als Cokatalysatoren aktiviert. Die der Rolle des Cokatalysators gewidmeten Untersuchungen haben gezeigt, dass obwohl die Zugabe der Aluminium-Verbindung zur Reduktion des Metallzentrums bis hin zur inaktiven V(II)-Spezies führt^[251], die Vanadium-Systeme in Abwesenheit von Cokatalysatoren^[252] inaktiv sind. Die Natur der Aluminiumverbindung und das Verhältnis Cokatalysator/Katalysator haben einen deutlichen Einfluss auf die Aktivität des Systems^[251-253].

Die Zweikomponentensysteme sind nur innerhalb einer kurzen Zeit aktiv (1-10 min). Durch die Zugabe eines chlorierten organischen Substrats (z.B. CHCl_3 , PhCCl_3 , $\text{PhCCl}_2\text{-COOEt}$ – DPCEE – Dichlorphenylelessigsäureethylester) als Reaktivator bzw. Chloratom-Donator wird die Lebensdauer des katalytischen Systems deutlich verlängert^[252]. Nach Angaben von *S. Gambarotta* führt der Reaktivator zur Oxidation der inerten V(II)- zur katalytisch aktiven

Als Forschungsmodelle werden in der EPM-Darstellung auch verschiedene Vanadiumamide eingesetzt. Bei der Reaktion von $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ mit $^i\text{Pr}_2\text{NLi}$ entsteht unter Disproportionierung das Amidochlorid des vierwertigen Vanadiums $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{VCl}_2]$, das katalytische Aktivität in der Olefin-Copolymerisation demonstriert^[252]. Interessant ist, dass der analoge Methylkomplex $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{VMe}_2]$ bei vergleichbaren Bedingungen zu keinem Polymeren führt^[252]. Die überlegenen Eigenschaften der Amidovanadium-Komplexe im Vergleich zu Chloriden wurden auch von *S. Cucinella* beschrieben^[253]. Er hat gezeigt, dass $[\text{V}(\text{NMe}_2)_4]$ als Katalysator ein Polymeres mit besseren mechanischen Eigenschaften liefert als mit anderen Katalysatoren VOCl_3 oder VCl_4 . Das Vanadiumamid kann sowohl direkt eingesetzt werden als auch bei der Reaktion von VCl_4 mit $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]$ *in situ* generiert werden.

1.2 Ringöffnende Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton

Während die Olefinpolymerisation eine wichtige Rolle in der chemischen Industrie spielt, dient die ROP des ϵ -Caprolactons eher als Forschungsmodell für die mechanistische Untersuchung der Polymerisation anderer Oxacyclen. Sie leistet einen Beitrag zum Verständnis der Polymerisationsmechanismen und gibt wichtige Information darüber, wie solche Prozesse gesteuert werden können. Die bei der ROP des ϵ -Caprolactons erhaltenen Gesetzmäßigkeiten können später auf technische Polymerisationsprozesse bei anwendungsinteressanten Polyestern (z.B. Polylactid^[261, 262-264]) übertragen werden.

Als Katalysatoren in der ROP des ϵ -Caprolactons werden häufig Lanthanid-Verbindungen eingesetzt^[15, 27, 257]. Da praktisch alle diese Seltenerdmetall-Komplexe ein koordinativ stark ungesättigtes Metallzentrum haben, verläuft die Polymerisation innerhalb von 1-2 min bei Raumtemperatur praktisch vollständig. Viel wichtiger als die Aktivität sind hier die Informationen über die Eigenschaften der erhaltenen Polymere (z.B. M_w , M_n , M_w/M_n), anhand derer man Aussagen über die Polymerisationsmechanismen treffen kann. Der Mechanismus der ROP ist in Abb. 57 aufgeführt^[27]. Der Katalysator benötigt eine zur Wanderung fähige Gruppe R. Nach Übertragung auf das Carbonyl-C-Atom entsteht ein Alkoxidligand, der selbst als wanderungsfähige Gruppe dient:

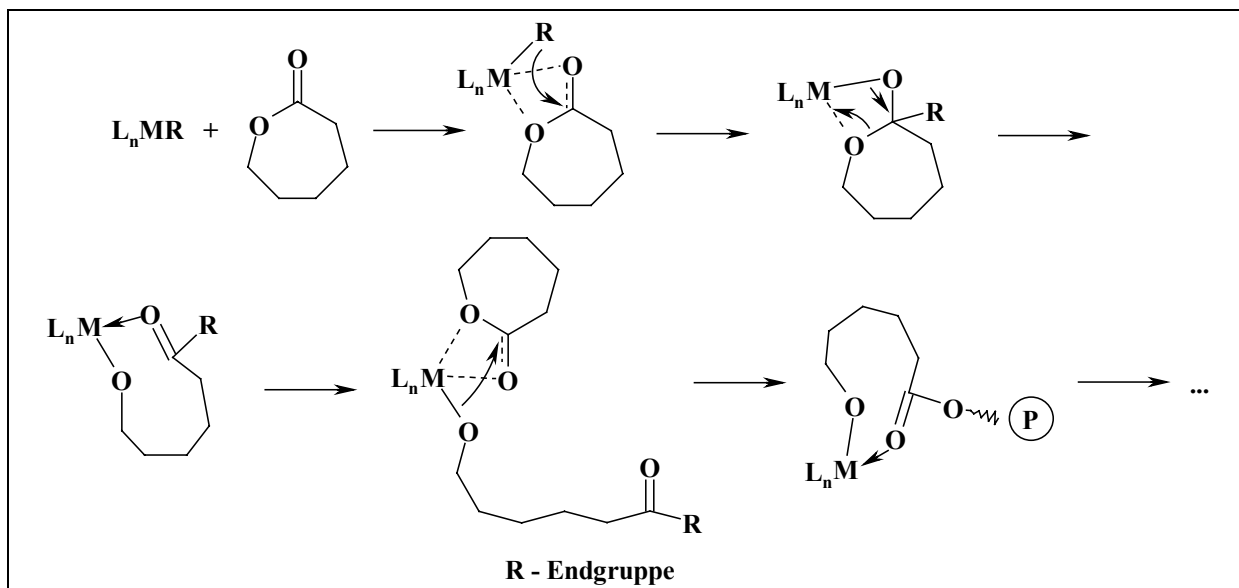


Abb. 57: Mechanismus der ROP von ϵ -Caprolacton

Die bekanntesten Katalysatoren in der ROP von ϵ -Caprolacton sind Cyclopentadienyl-Verbindungen der Lanthaniden (meistens des Samariums und Yttriums), wobei hier die Komplexe der dreiwertigen Metalle des Typs **A** ^[258] und **B** ^[259] aktiv sind und zu Polymeren mit engen Molmassenverteilungen ($M_w/M_n = 1.3-1.5$) führen. Es wurde aber auch über den Einsatz der Amidokomplexe **C** berichtet, die teilweise noch engere Polydispersitäten (bis auf 1.2) erreichen ^[260].

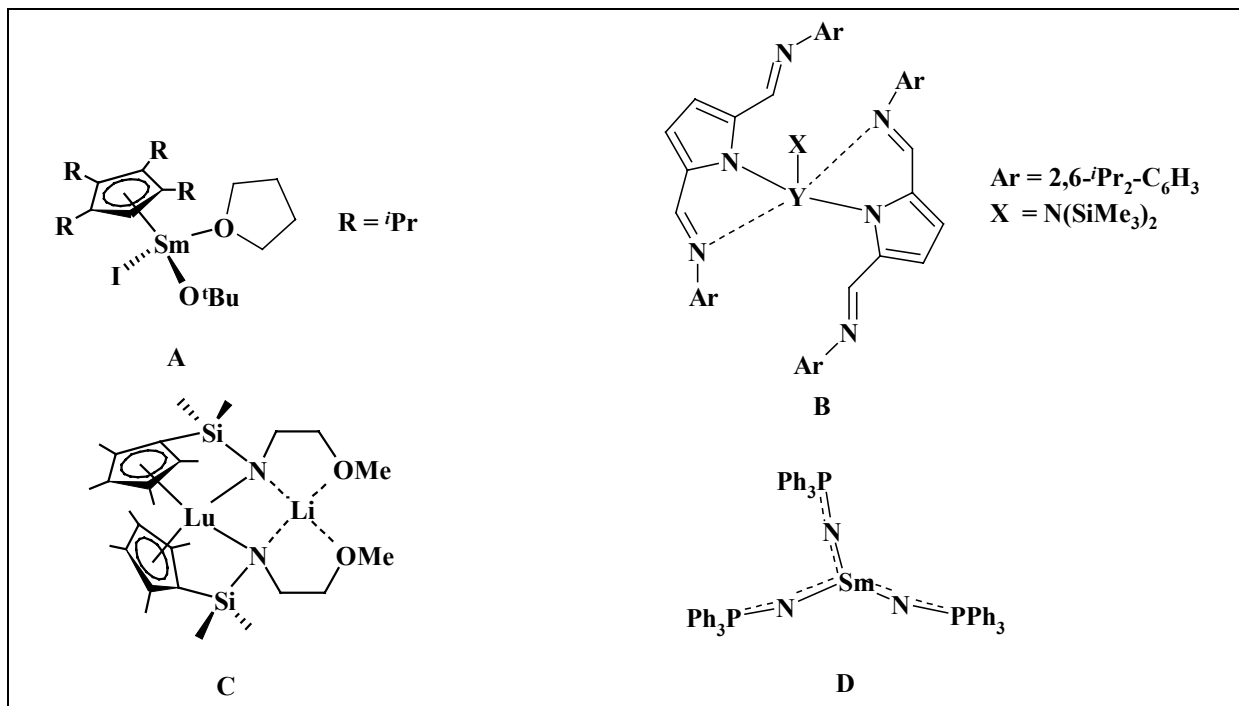


Abb. 58: Katalysatoren in der ROP von ϵ -Caprolacton

Zu einem interessanten Ergebnis führten die Versuche, Phosphoraniminato-Komplexe der Lanthanide **D** als Katalysatoren in der ROP von ϵ -Caprolacton einzusetzen^[15]. Die bei den Polymerisationsexperimenten in Toluol erhaltenen Produkte besitzen höhere als die erwarteten Molmassen, was auf ein schnelleres Kettenwachstum im Vergleich zum eher langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Initiierungsschritt hinweist. Die Molmassenverteilung kann durch Zugabe von koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. THF) gesteuert werden. Der Komplex **D** initiiert sogar eine lebende Polymerisation^[15].

1995 berichtete *J. Okuda* von der katalytischen Aktivität des Titan-Komplexes $[\text{IndTi}(\text{OMe})\text{Cl}_2]$ in der ROP von ϵ -Caprolacton^[217], wobei aber keine Informationen über die Eigenschaften der erhaltenen Polymere angegeben wurden. Später wurden die Titan-Verbindungen auch in der Polymerisation von Dilactid eingesetzt^[261]. In beiden Fällen sind die katalytischen Aktivitäten deutlich geringer als bei Lanthanid-Komplexen und die Polymerisationsbedingungen dementsprechend drastischer (100°C, mehrere Stunden).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die katalytische Aktivität der synthetisierten metallorganischen Spezies untersucht werden. Dabei wurden die Verbindungen in drei verschiedenen Polymerisationsprozessen eingesetzt.

Die Titan-Komplexe wurden in der Ethen-Polymerisation getestet, wobei die Halbsandwich-Verbindungen als Chloro-Komplexe eingesetzt und mit MAO aktiviert wurden. Da für Titanchelatamide bekannt ist, dass sie in Form der Alkyl-Komplexe bei der Polymerisation mit verschiedenen Perfluoraarylboraten und -boranen eine deutlich bessere Aktivität als bei der Aktivierung mit MAO aufweisen^[22], sollten die entsprechenden Verbindungen als Methyl-Komplexe in Kombination mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in der Ethen-Polymerisation eingesetzt werden. Dabei sind besonders die Aktivitäten der Katalysatoren und die Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere von Interesse. Letztere gelten als Maß für Kristallinitätsgrad des Polyethylens.

Da samarium-^[258], yttrium-^[260], magnesium-^[262] und aluminiumorganische Verbindungen^[263] als vielversprechende Katalysatoren in der ROP von Oxacyclen bekannt sind, wurde die Reaktivitätsuntersuchung der in dieser Arbeit synthetisierten Amide in der Polymerisation von ϵ -Caprolacton als weiteres Ziel gesetzt. Darüber hinaus sollten Titan-Verbindungen, die eine oder mehrere NMe_2 -Gruppierungen besitzen, in der ROP von ϵ -Caprolacton getestet werden.

Die Vanadium-Verbindungen sollten auf eine mögliche katalytische Aktivität in der Ethen-Propen Copolymerisation nach Aktivierung mit Ethylaluminiumsesquichlorid (EASC)

getestet werden. Die Aktivitätswerte sollten ggf. mit denen der Standardkatalysatoren $[\text{VOCl}_3]$ und $[\text{V}(\text{NMe}_2)_4]$ verglichen werden. Die Eigenschaften des Elastomeren EPM, der Propenanteil und ähnliche polymerchemische Aspekte standen dabei nicht im Vordergrund.

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1 Cyclopentadienyl-Komplexe des Titans als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation

In diesem Teil der Arbeit sollte die katalytische Aktivität zweier Ylid-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ **1** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ **2** sowie zweier Amid-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ **37** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ **38** getestet werden. Da Aktivitätswerte keine absoluten Maße sind, sondern von vielen Faktoren (z.B. Rührgeschwindigkeit, Polymerisationszeit, Lösungsmittelmenge, Zugabeweise der Komponenten etc.) stark abhängig sind, wurden zum Vergleich zwei Verbindungen mit bekannten katalytischen Eigenschaften genommen: $[(\eta^5\text{-}^n\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (EURECEN-45, Fa. Crompton) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^i\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$, das nach Angaben von *D.W. Stephan* ^[12] eine außergewöhnlich hohe Aktivität zeigt. Da der letzt genannte Komplex von *D.W. Stephan* bei etwas anderen Bedingungen getestet wurde (25°C, 1 bar, Cokatalysator MAO 500 Äq), sollte auch festgestellt werden, ob er auch bei den in unserem Labor verwendeten Bedingungen aktiv ist.

Unter Berücksichtigung früherer Erfahrungen wurden bei der Ethen-Polymerisation folgende Bedingungen eingehalten:

- Die Versuche wurden in einem Glasautoklaven mit 250 ml Gesamtvolumen in 120 ml Toluol durchgeführt.
- Die Reaktionstemperatur wurde möglichst konstant bei 60°C gehalten. Aufgrund des exothermen Verlaufs zu Beginn der Polymerisation war es aber technisch nicht möglich, diese Temperatur konstant zu halten. Der Temperaturanstieg (bis zu 20°C) wurde schnellstmöglich durch einen Thermostaten ausgeglichen.
- Nach Entfernen von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren durch Evakuieren des Reaktors für 30 min bei 60°C wurde dieser direkt mit Ethen befüllt.
- Dann wurde die Cokatalysator-Lösung im Glasautoklaven vorgelegt, mit ca. 1.5 bar Ethen gesättigt und auf 60°C temperiert. Das als Cokatalysator verwendete und im großen

Überschuss vorhandene MAO ($[MAO]:[M] = 500:1$) wirkt dabei als „Scavenger“ und eliminiert die letzten Spuren an Wasser und Sauerstoff.

- Nachdem die Katalysatorlösung in der Druckspritze vorgelegt wurde, wurde nachfolgend das ganze System nochmals mit Ethen (5 bar) gesättigt.
- Die Katalysatorlösung wurde durch die Druckspritze schnellstmöglich in den Autoklaven injiziert.
- Die Reaktion wurde bei konstanten Ethen-Druck (5 bar) und einer Rührgeschwindigkeit eines Ankerrührers von 1000 U/min durchgeführt. Da bei einigen Versuchen nach ca. 40 min das Durchrühren des Reaktionsgemisches nicht mehr möglich war, wurde zum Vergleich die Reaktionszeit auf 40 min festgelegt.

Die Aktivitätswerte der für die Ethen-Polymerisation ausgewählten Komplexe sind in Abb. 59 aufgeführt.

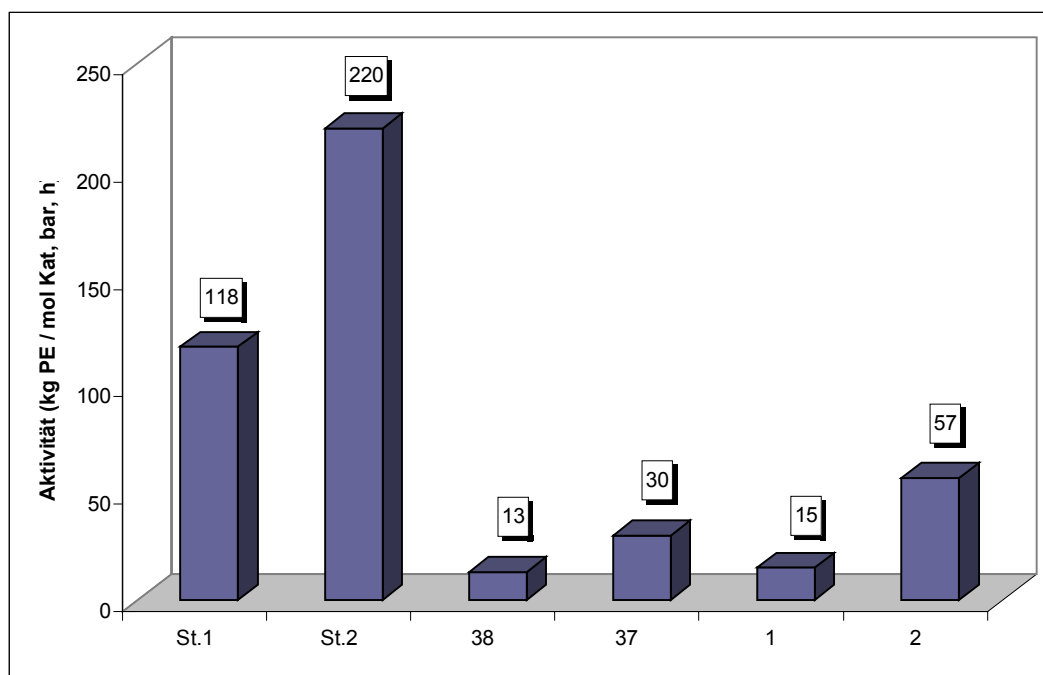


Abb. 59: Katalytische Aktivitäten von Cp-Komplexen in der Ethen-Polymerisation (Reaktionsbedingungen: $[M]$ (100 μ mol) : $[MAO] = 1 : 500$, 5 bar Ethen, 120 ml Toluol, 60°C, 40 min, außer St.2, 10 min)

St.1 - $[(\eta^5-C_5H_4^iBu)_2ZrCl_2]$

St.2 - $[(\eta^5-C_5H_5)Ti(NP^iBu_3)Cl_2]$

38 - $[(\eta^5-C_5H_5)Ti\{N(C_6F_5)(NC_5H_4)\}Cl_2]$

37 - $[(\eta^5-C_5H_5)Ti\{N(C_6F_5)_2\}Cl_2]$

1 - $[(\eta^5-C_5Me_5)Ti(CHPh_3)Cl_2]$

2 - $[(\eta^5-C_5H_5)Ti(CHPh_3)Cl_2]$

Der Phosphoraniminato-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^i\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ zeigt mit 220 kg PE /mol Kat, bar, h eine erstaunliche Aktivität. Das ist fast doppelt so viel wie der Wert des Standards $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^i\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2]$ (118 kg PE /mol Kat, bar, h). Dabei muss noch angemerkt werden, dass das Experiment mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^i\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ aufgrund der schnell angewachsenen Viskosität schon nach 10 min abgebrochen werden musste. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^i\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ liefert ein Polyethylen, das unter den erhaltenen Polymeren den höchsten Schmelzpunkt besitzt (141.6°C). Das weist also auf den größten Kristallinitätsgrad in der Reihe der erhaltenen Materialien hin.

Die Ylidkomplexe **1** und **2** zeigen mit 15 bzw. 57 kg PE /mol Kat, bar, h deutlich niedrigere Aktivitäten. Dabei ist die C_5Me_5 -Verbindung ungefähr dreimal weniger aktiv als ihr C_5H_5 -Analogon, was wahrscheinlich auf die besseren Donor-Eigenschaften des Cp^* -Substituenten und den höheren sterischen Anspruch im Vergleich mit der Cp-Gruppe zurückzuführen ist. In beiden Fällen wurden Polymere mit hohen Schmelzpunkten (136-137°C) isoliert, was auch hier für eine geringe Anzahl an Verzweigungen in der Polymerstruktur und dementsprechend für einen hohen Kristallinitätsgrad der Polymere spricht.

Erstaunlicherweise demonstrieren die Amido-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ **37** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ **38** mit 30 bzw. 13 kg PE /mol Kat, bar, h ganz geringe Aktivitätswerte. Im Falle von **38** kann dies durch eine mögliche Koordination des Pyridyl-Stickstoffatoms am Titan und die dadurch bewirkte koordinative Sättigung des Metallzentrums erklärt werden. Die geringe Aktivität von **37** könnte an einer Abspaltung des DFDPA-Liganden vom katalytischen Zentrum erklärt werden, d.h. an einer Übertragung auf das Aluminiumatom des Cokatalysators. So beweisen die spektroskopischen ^{19}F -NMR Untersuchungen bei der Umsetzung von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ **39** mit Me_3Al bereits bei Raumtemperatur die Bildung des Aluminiumamids $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)]$ **30**. Die beiden Verbindungen **37** und **38** liefern Polyethylen mit etwas geringeren Schmelzpunkten (129-130°C) als die anderen Komplexe, was auf eine größere Anzahl an Verzweigungen in der Polymerstruktur hinweist.

Außer der Untersuchung der katalytischen Aktivitäten der ausgewählten Komplexe wurden auch Versuche unternommen, die Lebensdauer der Katalysatoren zu bestimmen. Dies wurde allerdings nur qualitativ unter Berücksichtigung des Ethen-Verbrauchs durchgeführt. Während die Standards $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^i\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^i\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ einen bemerkbaren Ethen-Verbrauch bis zum Abbruch der Reaktion aufweisen, zeigen die Ylid-Komplexe **1** und **2** nach 40 min eine im Vergleich zur Anfangsphase der ersten 10 min

wesentlich geringere Aktivität. Die Amido-Komplexe **37** und **38** besitzen nach 40 min keine Aktivität mehr.

Die im Rahmen der Arbeit erstmalig synthetisierten Halbsandwich-Titankomplexe **1,2, 37** und **38** weisen also unter den oben aufgeführten Bedingungen eine geringe katalytische Aktivität und eine relativ kurze Lebenszeit in der Ethen-Polymerisation auf.

2.2 Amide des Titans als Katalysatoren für die Ethen-Polymerisation

In diesem Teil der Arbeit sollte die katalytische Aktivität der Titan-Amide, die keine Cp-Substituenten tragen, getestet werden. Aus Literaturangaben war bekannt, dass Chelatamide des Titans in Form ihrer Methyl-Komplexe bei Aktivierung mit $B(C_6F_5)_3$ in Hexan viel aktiver sind^[22]. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden Methyl-Komplexe $[Ti\{N(C_6F_5)_2\}_2(CH_3)_2(OEt_2)]$ **46**, $[Ti\{N(C_6F_5)(NC_5H_4)\}_2(CH_3)_2]$ **47** und $[Ti\{(NC_6F_5)_2C_6H_4\}(CH_3)_2(OEt_2)]$ **48** hergestellt und nun in der Ethen-Polymerisation unter Aktivierung mit $B(C_6F_5)_3$ eingesetzt. Als Vergleichsverbindung sollte hier der von *D.W. Stephan* bekannte Katalysator $[(^iBu_3PN)_2TiMe_2]$ dienen, der ebenso in Kombination mit $B(C_6F_5)_3$ aktiv ist^[12].

Bei der Durchführung der Polymerisationsversuche wurden, unter Berücksichtigung der literaturbekannten Angaben und der früheren Erfahrungen, folgende Bedingungen eingehalten:

- Die Versuche wurden in einem Glasautoklaven mit 250 ml Gesamtvolumen in 120 ml Toluol durchgeführt.
- Die Reaktionstemperatur wurde möglichst bei 60°C gehalten. Aufgrund des exothermen Verlaufs zu Beginn der Polymerisation war es aber technisch nicht möglich, diese Temperatur konstant zu halten. Der Temperaturanstieg bis zu 20°C wurde schnellstmöglich durch einen Thermostaten ausgeglichen.
- Nach Entfernen von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren durch Evakuieren des Reaktors für 30 min bei 60°C wurde dieser direkt mit Ethen befüllt.
- Dann wurde die Cokatalysator-Lösung im Glasautoklaven vorgelegt, mit ca. 1.5 bar Ethen gesättigt und auf 60°C temperiert. Das verwendete Boran $B(C_6F_5)_3$ wurde als Cokatalysator im molaren Verhältnis zum Titan-Komplex $[B]:[Ti] = 2:1$ eingesetzt.
- Nachdem die Katalysatorlösung in der Druckspritze vorgelegt wurde, wurde nachfolgend das ganze System nochmals mit Ethen (5 bar) gesättigt.

- Die Katalysatorlösung wurde durch die Druckspritze schnellstmöglich in den Autoklav injiziert.
- Die Reaktion wurde bei konstanten Ethen-Druck (5 bar) und einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min durchgeführt.

Erstaunlicherweise wurde bei den gewählten Bedingungen keine Polymerisation beobachtet. Bereits die Versuche mit $[(\text{Bu}_3\text{PN})_2\text{TiMe}_2]$, das für seine außergewöhnliche Aktivität in Kombination mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in der Ethen-Polymerisation bekannt ist^[12], sind gescheitert. Bei der Untersuchung der möglichen Ursachen dieses Verhaltens der Komplexe wurden folgende Fehler bei den Polymerisationsbedingungen festgestellt:

1. Die katalytisch aktive Spezies entsteht nach Angaben von *D.W. Stephan* nur bei einem Molverhältnis Cokatalysator:Katalysator = 1:1. Wird ein größeres Verhältnis eingesetzt, so entsteht durch Abstraktion von zwei Methyl-Gruppen ein völlig inaktives Produkt^[121].
2. Die bei der Reaktion von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit den Alkylkomplexen entstehenden Produkte sind thermisch labil und zersetzen sich schon oberhalb von 50°C ^[265]. Es hätten folglich niedrigere Polymerisationstemperaturen eingehalten werden müssen.
3. Manche metallorganischen Verbindungen, z.B. Chelatamide des Titans von *J.D. McConville*^[22] sind so aktiv, dass sie bereits mit relativ inerten Lösungsmitteln (z.B. Toluol) unter Komplexierung und Deaktivierung reagieren, was ihre katalytische Aktivität stark beeinträchtigt. Ähnliche Effekte könnten auch bei den hier untersuchten Komplexen eine Rolle spielen. Als Reaktionsmedium hätte daher ein inertes Lösungsmittel (z.B. Hexan) genommen werden müssen.

Es ist also festzustellen, dass mangels Erfahrung die falschen Polymerisationsbedingungen gewählt wurden. In der Zukunft sollen die synthetisierten Komplexe auf ihre katalytischen Fähigkeiten unter milderer Bedingungen geprüft werden: Verhältnis Cokatalysator:Katalysator = 1:1, Reaktionstemperatur 25°C , Petrolether oder Hexan als Lösungsmittel.

2.3 Vanadium-Amide als Katalysatoren für die Ethen-Propen-Copolymerisation

Die im Rahmen der Arbeit synthetisierten Vanadium-Amide $[\text{V}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ **50**, $[\text{V}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ **51** und $[\text{V}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2]$ **52** sollten als mögliche

Katalysatoren in der Ethen-Propen-Copolymerisation eingesetzt werden. Als Cokatalysator wurde Ethylaluminiumsesquichlorid (EASC) und als Reaktivator DPCEE (Dichlorphenyllessigsäure-ethylester) benutzt. Als Vergleichsverbindungen wurden $[\text{VOCl}_3]$ und $[\text{V}(\text{NMe}_2)_4]$ gewählt. Dabei wurden die im eigenen Arbeitskreis (siehe Diss. *M. Lemke*) optimierten Reaktionsbedingungen eingehalten:

- Die Versuche wurden in Hexan in einem Gesamtvolumen von 120 ml durchgeführt.
- Die Reaktionstemperatur wurde möglichst bei 40°C gehalten. Aufgrund des exothermen Verlaufs zu Beginn der Polymerisation war es aber technisch nicht möglich, diese Temperatur konstant zu halten. Die Temperaturerhöhung bis zu 20°C wurde schnellstmöglich durch einen Thermostaten ausgeglichen.
- Nach Entfernen von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren durch Evakuieren des Reaktors für 30 min bei 60°C wurde dieser direkt mit Propen befüllt.
- Dann wurde die Cokatalysator-Lösung (30 ml) im Glasautoklav vorgelegt. Das im Überschuss eingesetzte EASC ($[\text{V}]:[\text{EASC}] = 1:24$) wirkt dabei noch zusätzlich als „Scavenger“ und eliminiert die letzten Spuren an Wasser und Sauerstoff.
- Nachfolgend wurde die Katalysatorlösung (30 ml) in den Autoklav mit einer Spritze überführt, nachdem das ganze System mit ca. 1.5 bar Propen bei einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min gesättigt und auf 40°C temperiert wurde.
- Nach dem Verschließen des Glasreaktors wurde die Druckspritze mit einer Lösung des Reaktivators in 60 ml Hexan im Propengegenstrom befüllt.
- Anschließend wurde der Glasautoklav mit Propen bis auf 3.7 bar befüllt. Nach dem Verschließen der Propenzufuhr wurde das System mit Ethen bis auf 5.6 bar befüllt.
- Die Polymerisation wurde durch die Zugabe des Reaktivators (DPCEE) gestartet, der schnellstmöglich durch die Druckspritze injiziert wurde.
- Während der Polymerisation wurde der Gesamtdruck durch kontinuierliches Zuführen des Ethens konstant gehalten. So konnte außerdem die Rate des Ethenverbrauchs und dementsprechend die Lebenszeit des Katalysators festgestellt werden.
- Die Polymerisationszeit wurde aufgrund der geringen Kapazität des Autoklaven auf 10 min festgelegt. Danach ließ die Mischung sich kaum noch rühren.

Generell ist festzustellen, dass die Temperatursteigerung in der Anfangsphase der Polymerisation ein indirektes Indiz auf die katalytische Aktivität der Komplexe ist. Dabei spielt die Lebenszeit des Katalysators eine wichtigere Rolle. In allen Fällen wurde nach 6-7 min ein im Vergleich zur Anfangsphase deutlich reduzierter Monomerverbrauch

beobachtet. Nach 10-15 min war die Aufnahme an Ethen ganz gering, da auch die Polymerisationsgeschwindigkeit zu diesem Zeitpunkt zusätzlich durch die erhöhte Viskosität des Reaktionsgemisches beeinflusst wird.

Die Ergebnisse der Copolymerisationsversuche mit den Vanadium(IV)-Amiden sind in der Abb. 60 dargestellt.

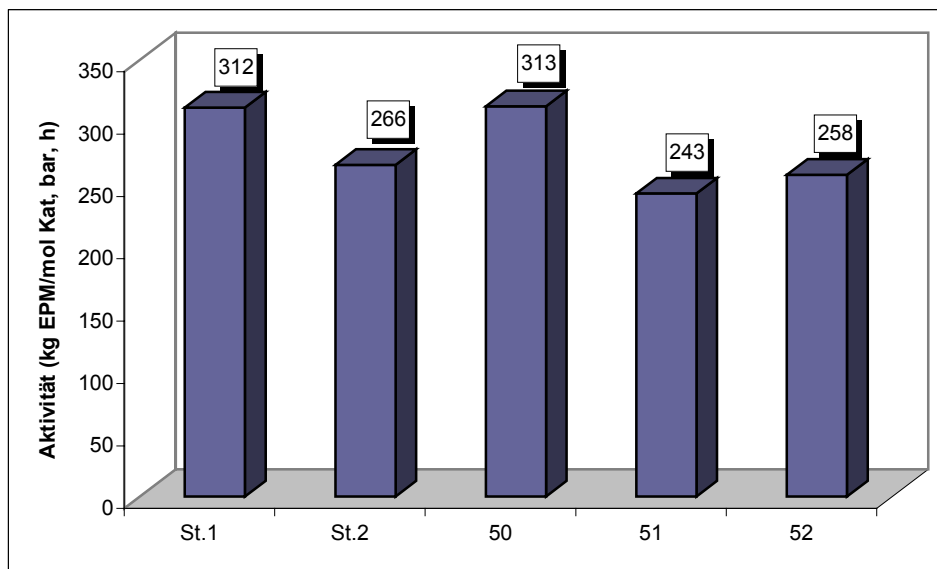


Abb. 60: Katalytische Aktivitäten der Vanadium-Komplexe in der Ethen-Propen-Copolymerisation (Reaktionsbedingungen: $[V]$ (21.6 μmol) : EASC : DPCEE = 1 : 24 : 14.4; 3.7 bar Propen, Ethenzufuhr konstant bis auf 5.6 bar 120 ml Hexan, 40°C, 10 min)

St.1 - $[\text{VOCl}_3]$

St.2 - $[\text{V}(\text{NMe}_2)_4]$

50 - $[\text{V}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$

51 - $[\text{V}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{NMe}_2)_2]$

52 - $[\text{V}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2]$

Man erkennt hier, dass trotz gewisser Schwankungen alle untersuchten Verbindungen vergleichbare Aktivitäten zeigen (243 bis 313 kg EPM /mol Kat, bar, h). Aus der Tatsache, dass alle drei fluorhaltigen Vanadium-Amide eine ungefähr gleiche Aktivität wie $[\text{V}(\text{NMe}_2)_4]$ demonstrieren, könnte geschlossen werden, dass die eingeführten Pentafluoranyl-Liganden als die schwächeren Donoren mit der höheren Gruppenelektro negativität ihre Bindungen zum Metall möglicherweise als erste aufgeben. Die Treibkraft ist die Bildung einer Al-N Bindung zum elektropositiven Metall Aluminium, die im Vergleich zur Ti-N Bindung stärker

ist. So sollten dann in allen vier Fällen die eigentlich aktiven Spezies praktisch gleich aussehen.

Während die zwei Testverbindungen **50** und **52** und zwei Vergleichsverbindungen ein ähnliches Verhalten in den Polymerisationsprozessen demonstrieren (Farbumschlag von rötlich nach gelb), war das Verhalten von **51** etwas anderes. Bei der Zugabe des Reaktivators wurde hier anstatt der erwarteten Farbänderung der Umschlag von rot nach intensiv grün-blau beobachtet, wobei die Temperatursteigerung in der Anfangsphase der Polymerisation etwas geringer war (19-20°C statt 30-35°C in den anderen Fällen). Dies könnte auf die Bildung von inaktiven Vanadium(II)-Spezies hinweisen (siehe Abb. 55). Der Unterschied könnte durch die Existenz der koordinativen Kontakte der π -Akzeptor-Pyridylgruppe zum Metall in **51** erklärt werden, die das Metallzentrum durch die zusätzliche Donierung von Elektronendichte noch stärker deaktivieren, aber auf der anderen Seite V(II)-Spezies stabilisieren sollen. Solch eine außergewöhnliche Farbänderung wurde bereits bei der EPM-Darstellung mit Vanadium-Imidokomplexen beobachtet^[243]. Auch hier ging die grün-blaue Farbe mit einer geringeren Aktivität einher.

Die Aktivitätswerte der hier untersuchten Komplexe sind denen der bereits beschriebenen Alkoxyamide des vierwertigen Vanadiums sehr ähnlich^[243] und um den Faktor 2-3 geringer als die β -Diketonat-Vanadium Katalysatoren^[256], wobei der Vergleich mangels identischer Reaktionsbedingungen nur mit Vorsicht betrachtet werden darf. Da unser Hauptziel bei der Ethen-Propen-Copolymerisation die Feststellung von Trends in der katalytischen Aktivität war, wurden die erhaltenen Polymere nicht auf den Ethen-Propen Gehalt hin untersucht.

2.4 Metall-Amide als Katalysatoren für die ROP von ϵ -Caprolacton

In diesem Abschnitt der Arbeit sollten die synthetisierten Metallamide in der ROP von ϵ -Caprolacton getestet werden, wobei hier sowohl *p*-Block- (Mg, Al) als auch *d*-Block- (Ti, V) und Seltenerdmetallkomplexe (Sm, Y) eingesetzt wurden. Da die letzteren viel aktiver sind, wurden sie im Verhältnis Katalysator : Monomer = 1 : 500 eingesetzt, die Reaktionszeit betrug dabei wenige Minuten. Bei den aktivsten Verbindungen wurde eine gelartige Erstarrung der Reaktionsmischung wenige Sekunden nach der Injektion des Monomeren beobachtet. Bei den Amiden der *p*- und *d*-Block-Elemente wurde ein Verhältnis von 1 : 150 benutzt, wobei hier die Reaktionsbedingungen drastischer waren (120°C, 24h).

Bei Seltenerdmetallkomplexen interessierte nicht die Ausbeute, die praktisch immer quantitativ war, sondern die Eigenschaften des erhaltenen Polymeren, vor allem die Molmassenverteilung (M_w/M_n). Bei den anderen Verbindungen sollte dagegen festgestellt werden, ob sie überhaupt fähig sind, als Initiatoren in der ROP von Oxacyclen zu dienen; die Bestimmung der Produkteigenschaften wurde als weiteres Ziel gesetzt.

In der Reihe der Seltenerdmetallkomplexe wurde eine Serie aus 17 Verbindungen getestet (siehe Experimentalteil). 15 davon zeigten die gewöhnlichen großen Monomerumsätze, während die dreifachsubstituierten Komplexe mit PFAP-Liganden $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$ **58** und $[\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$ **59** überraschenderweise keine nennenswerten Mengen an Polymeren lieferten. Das liegt wahrscheinlich an den starken Donoreigenschaften der Pyridyl-Stickstoffatome, die das Metallzentrum koordinativ absättigen. Die meisten anderen Komplexe mit mindestens einem wanderungsfähigen Amidoliganden führen zu Poly- ϵ -caprolacton (PCL) mit z.T. engeren Molmassenverteilungen als die der Ausgangsverbindungen: $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($M_w/M_n = 2.2$) und $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($M_w/M_n = 2.9$ ^[259]). So erreicht man z.B. mit $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **53** einen M_w/M_n Wert von 1.56. Der ionische Komplex $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4]$ **57** liefert ein Poly- ϵ -caprolacton mit $M_w/M_n = 1.68$. Manche Lanthanid-Verbindungen führen aber zu Polymeren mit breiteren Polydispersitätswerten. So zeigt das durch Initiierung mit $[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2]^+$ $[\{\text{Sm}\{\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2\}_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)\}_2(\mu\text{-N}_3)]^-$ **12** erhaltene PCL eine sehr breite Molmassenverteilung $M_w/M_n = 4.21$, was auf die Existenz mehrerer aktiver Zentren zurückzuführen ist.

Außerdem sind an den Polymerisationsergebnissen einige Trends zu erkennen. So liefern die Phosphoraniminato-Komplexe des Yttriums **14**, **16** und **18** Polymere mit engeren Molmassenverteilungen als die analogen Samarium-Verbindungen **13**, **15** und **17** (Abb. 61). Das spricht dafür, dass das etwas kleinere Yttriumkation in diesen Komplexen weniger aktiv und dementsprechend selektiver ist.

In der Reihe der DFDPA-Komplexe $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ - $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **55** - $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ **56** - $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **53** ist eine Abnahme der Polydispersitätswerte erhaltener Polymere festzustellen, wobei der mono-substituierte Komplex **55** aus diesem Trend ausbricht (Abb. 62). Die Einführung der sterisch anspruchsvollen, schwachdonierenden DFDPA-Liganden führt also in dieser Serie zu engeren Werten M_w/M_n , was auf eine Senkung der Zahl der Übertragungsprozesse hinweist.

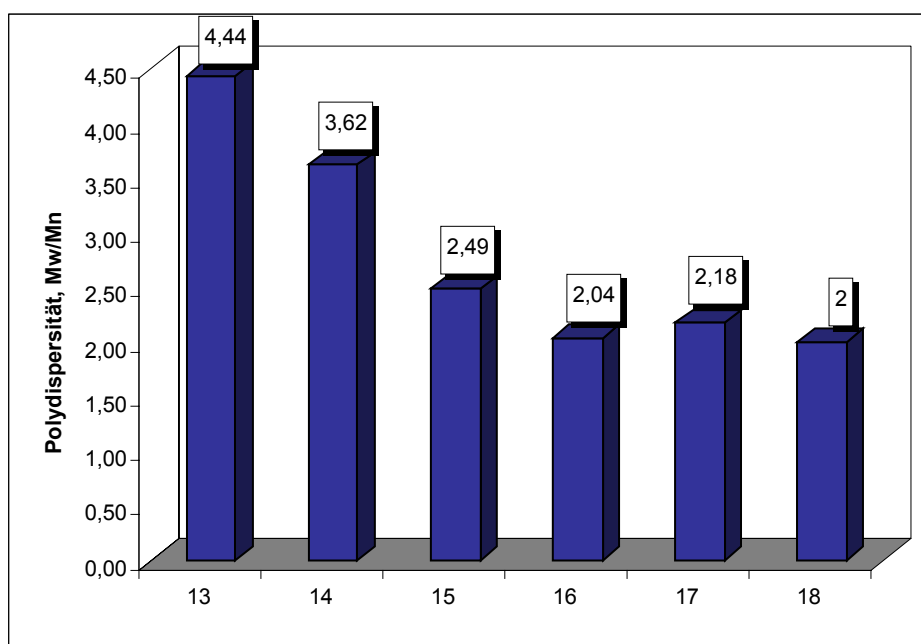


Abb. 61: Polydispersitäten der durch ROP von CL mit Komplexen **13-18** erhaltenen PCL-Proben

13 - $[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$; **14** - $[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$

15 - $[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$; **16** - $[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$

17 - $[\text{Sm}(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$; **18** - $[\text{Y}(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$

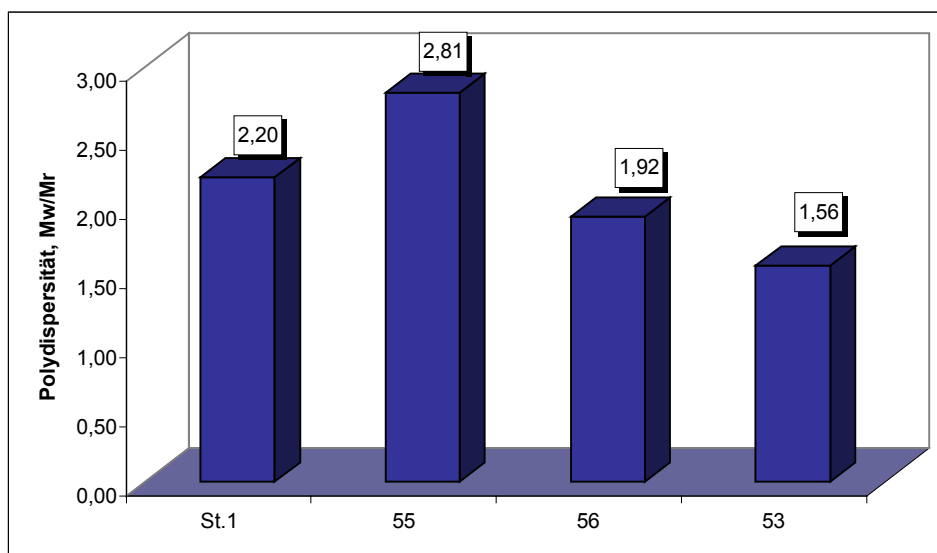


Abb. 62: Polydispersitäten der durch ROP von CL mit Sm-DFDPA-Komplexen und mit Standard $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ erhaltenen PCL-Proben

St.1 - $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$

53 - $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$

56 - $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$

55 - $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$

Alle untersuchten Komplexe führen zu deutlich höheren Molekulargewichten, als aus dem Prinzip „ein Wachstumszentrum – eine Polymerkette“ folgen würde. Das bedeutet, dass die Initiierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Er erfolgt langsamer als das Kettenwachstum.

Die *p*- und *d*-Elementkomplexe zeigen, wie schon oben erwähnt wurde, eine wesentlich geringere Aktivität. Es wurden hier insgesamt 31 Verbindungen getestet (siehe Experimentalteil), von denen 20 bei den gewählten Bedingungen (120°C, Toluol, 24h) zu einem Monomerumsatz von >30% führten. Die Molekulargewichte und die Polydispersitätswerte der erhaltenen Polymere wurden mittels GPC bestimmt. Die meisten Komplexe liefern PCL-Proben mit sehr breiten M_w/M_n Werten (bis zu 9.29 mit dem Initiator $[Al\{N(C_6F_5)(NC_5H_4)\}_3]$ **33**). Der mögliche Grund hierfür sind die drastischen Reaktionsbedingungen, die zu einer erhöhten Zahl an Nebenreaktionen (z.B. Kettenübertragung) führen. Bei niedrigeren Temperaturen wurde jedoch keine Polymerbildung beobachtet.

Manche Komplexe führen aber auch bei diesen Reaktionsbedingungen zu einem Produkt mit einer relativ engen Polydispersität. So erhält man bei der mit $[Mg\{(NC_6F_5)_2C_6H_4\}]$ **28** katalysierten Polymerisation ein PCL mit $M_w/M_n = 1.50$ (siehe Abb. 63). So wie auch im Falle der Lanthanid-Amide wurden hier in manchen Fällen Polymere mit großen Molekulargewichten isoliert, was auf ein schnelleres Kettenwachstum im Vergleich zum Initiierungsschritt hinweist.

Interessant ist, dass der Al-Komplex $[Al\{N(C_6F_5)(NC_5H_4)\}_3]$ **33** im Unterschied zu seinen Sm- und Y-Analoga **58** und **59** aktiv ist, was darauf hinweist, dass die sechsfache Koordination bei Aluminium leichter als bei den größeren Kationen von Yttrium und Samarium aufgegeben wird.

Aus der Tatsache, dass $[Al\{N(C_6F_5)_2\}_3]$ **31** aktiver als $[Al\{N(C_6F_5)_2\}(CH_3)_2]$ **29** ist, lässt sich schließen, dass die Substitution von Methylgruppen durch DFDPA-Liganden zu einer Aktivierung führt.

Da das Etherat $[Mg\{N(C_6F_5)_2\}_2(OEt_2)_2]$ **24** selektiver als der Et_2O -freie Komplex $[Mg\{N(C_6F_5)_2\}_2]$ **23** ist, könnte die Einführung eines koordinierenden Lösungsmittels in $[Mg\{(NC_6F_5)_2C_6H_4\}]$ **28** zu Polymeren mit noch kleineren M_w/M_n -Werten führen. Außerdem wird die Hydrolyseempfindlichkeit von **28** durch die Einführung donierender Lösungsmittel etwas herabgesetzt.

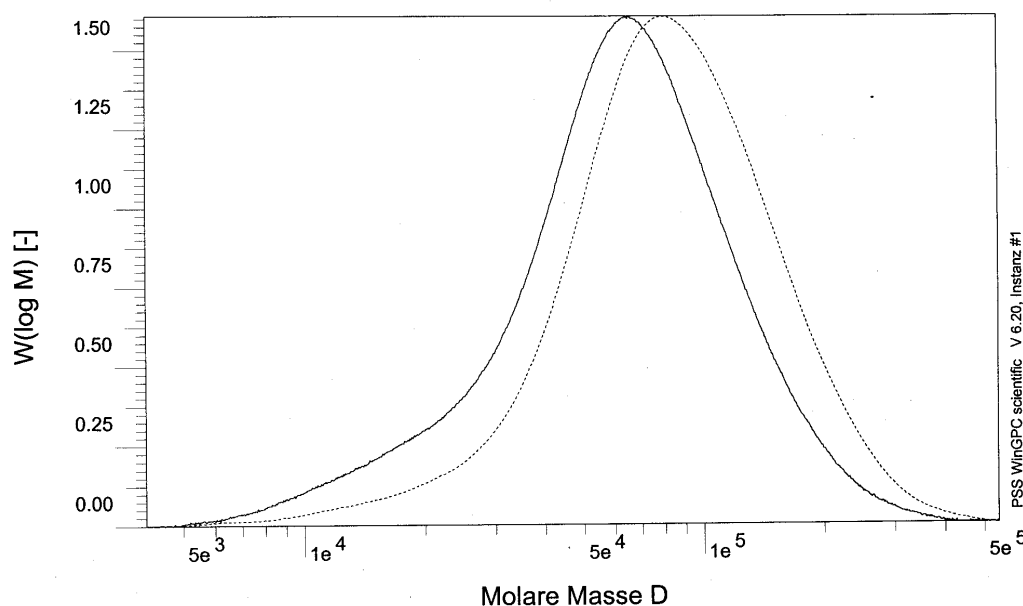


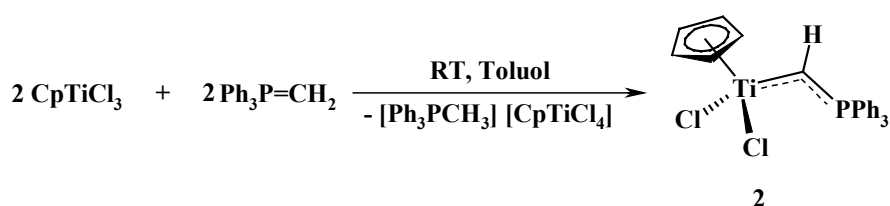
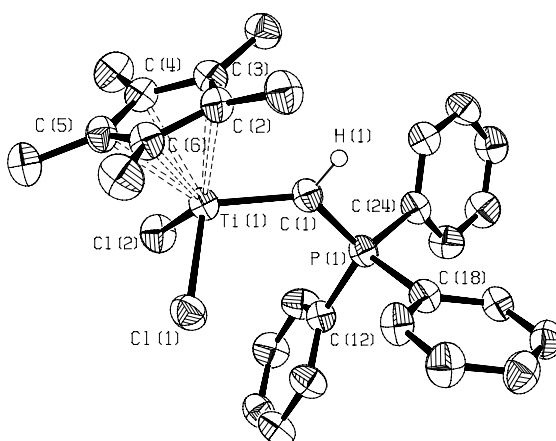
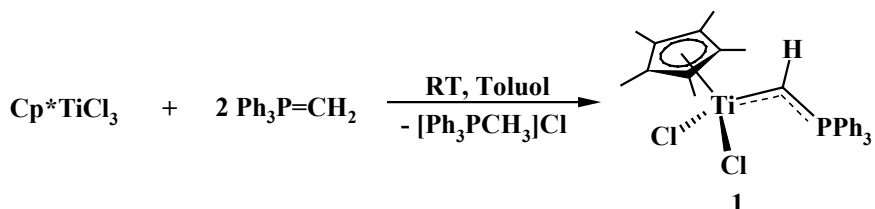
Abb. 63: GPC-Kurve von PCL, erhaltenes durch Polymerisation mit **28** (PS als Standard, Eluent THF; gestrichelte Linie entspricht den Daten eines UV-Detektors, durchgezogene Linie entspricht den Daten eines Brechungsindexdetektors)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass nicht nur Seltenerdmetallverbindungen, sondern auch manche Komplexe der *p*- und *d*-Elemente zum Öffnen des ϵ -Caprolacton-Cyclus fähig sind. Allerdings führen die für ihre Aktivierung benötigten Bedingungen in den meisten Fällen zu einer erhöhten Zahl an Übertragungsreaktionen, d.h. Umesterungsreaktionen von [M]-OR mit dem oligomeren PCL und dementsprechend zu breiten Polydispersitäten. Da die anwendungsinteressanten Oxacyclen normalerweise bei im Vergleich zu ϵ -Caprolacton etwas drastischeren Bedingungen geöffnet werden, sind die in diesem Teil der Arbeit getesteten *p*- und *d*-Elementkomplexe weniger interessant als die Seltenerdmetallamide. Die durch die *f*-Elementkomplexe initiierte ROP könnte zukünftig durch Zugabe von koordinierenden Liganden (z.B. THF) eventuell moderiert werden.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Synthese, Struktur und Reaktivität von Komplexen der Elemente des *p*-, *d*- und *f*-Blocks, die Phosphoraniminato-, Perfluoranilido- und Phosphorylid-Liganden tragen. Alle Ligandsysteme sind schwach elektronendonierende Substituenten, die am Haftatom eine oder mehrere stark elektronenziehende Gruppen besitzen. Die synthetisierten Verbindungen wurden auf ihre katalytische Aktivität in der Ethen-Homo-, in der Ethen-Propen-Copolymerisation, sowie in der Ring-Öffnenden-Polymerisation von ϵ -Caprolacton getestet.

Abschnitt A befasst sich mit der Synthese und Strukturaufklärung von Titan(IV)-Komplexen mit Phosphorylidliganden. Die Cp- und Cp*-Verbindungen werden durch Umylidierungsreaktionen hergestellt, in denen ein Äquivalent des Ylids als der eigentliche Ligand fungiert und das andere Äquivalent als Base wirkt, die das in der Reaktion entstehende HCl bindet:

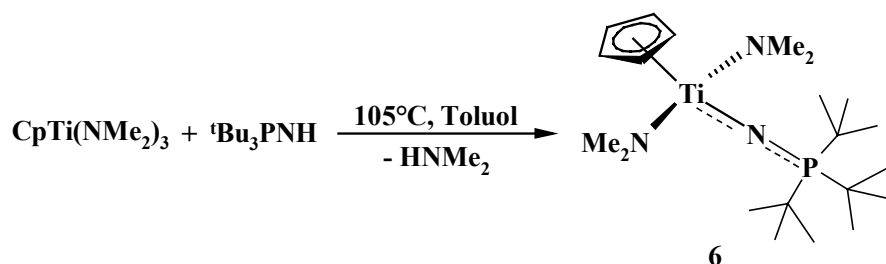


Die Kristallstrukturdaten von **1** ergeben, dass die Ti-C Bindung deutlich kürzer als eine Ti-C Einfachbindung ist und somit einen Doppelbindungsanteil aufweist.

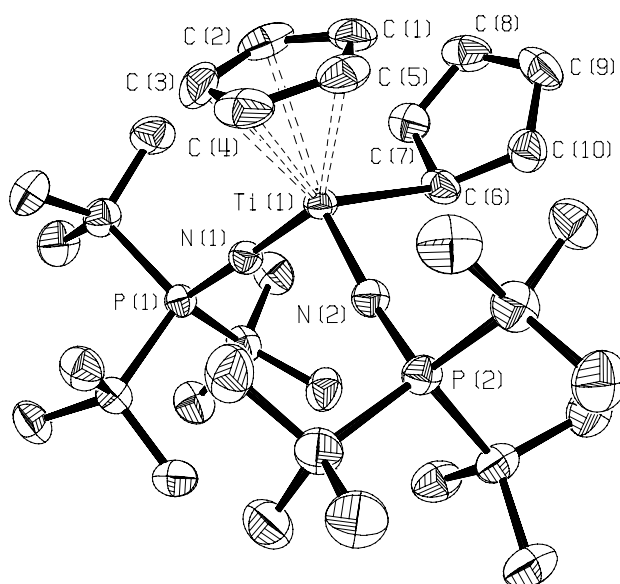
Die homologen Phosphorylide zeigen eine unterschiedliche Reaktivität gegenüber Cp^*TiCl_3 : während $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$ keine stabilen Reaktionsprodukte liefert, ist $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$ sogar bei 100°C völlig inaktiv gegenüber der Umylidierung.

Überraschenderweise reagieren Titanalkyle und -amide nicht mit den oben erwähnten Phosphoryliden.

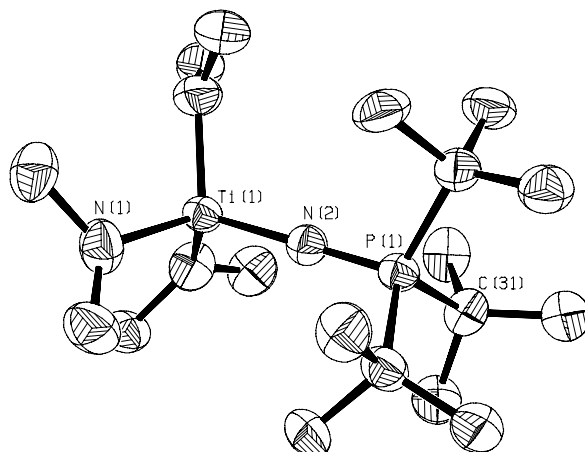
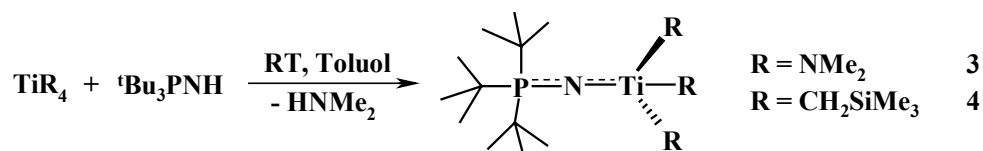
Die Synthese neuer Phosphoraniminato-Komplexe des Titans und Zirkoniums und Erarbeitung neuer Synthesewege zur Herstellung schon bekannter Phosphoraniminato-Verbindungen werden in Abschnitt **B** beschrieben. Als allgemeine Syntheseroute wird hier die sogenannte Umamidierung ausgearbeitet, die bei der Reaktion von Metallamiden mit dem Iminophosphoran unter Dimethylamin-Abspaltung zu Phosphoraniminato-Komplexen führt:



Als Nebenprodukt entsteht hier der Komplex **7**, in dem laut aus sterischen und elektronischen Gründen ein Cp-Ligand η^5 - und der andere η^1 - zum Metallzentrum gebunden ist:

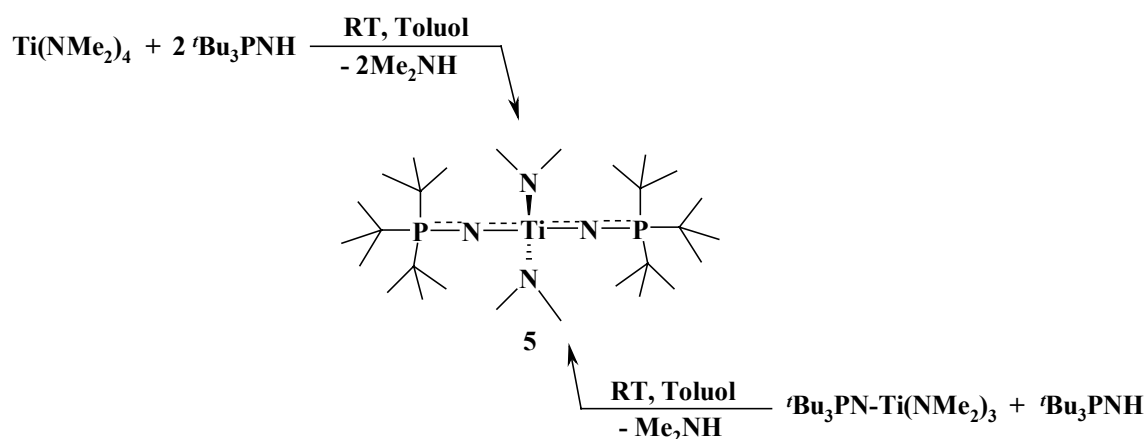


Die aktiveren Komplexe $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ und $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ reagieren mit ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ unter milderen Bedingungen:

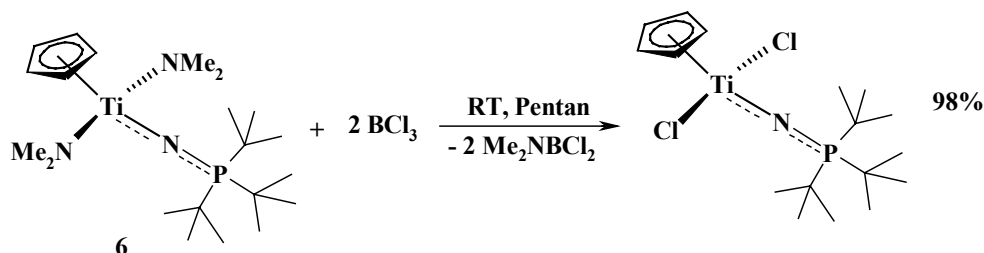
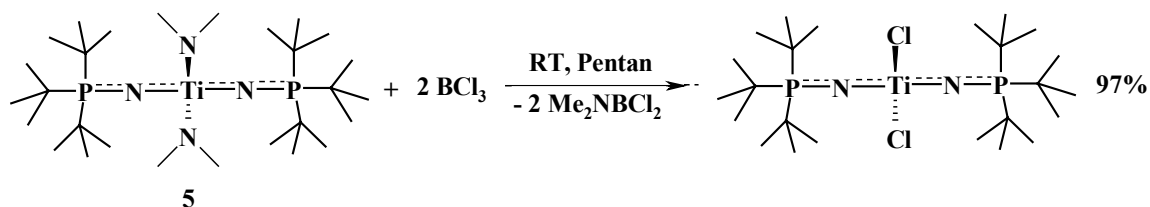


3

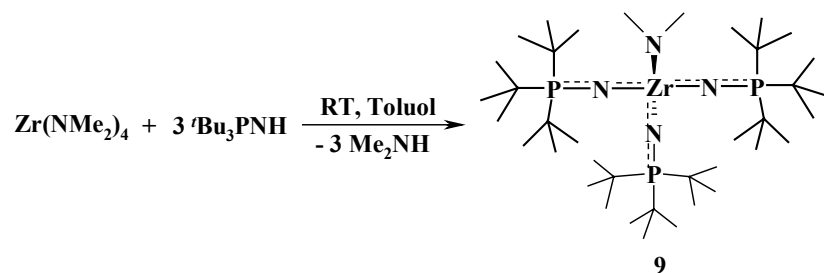
Eine selektive Zweifachsubstitution gelingt durch Zugabe von zwei Äquivalenten des Liganden zu $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$.



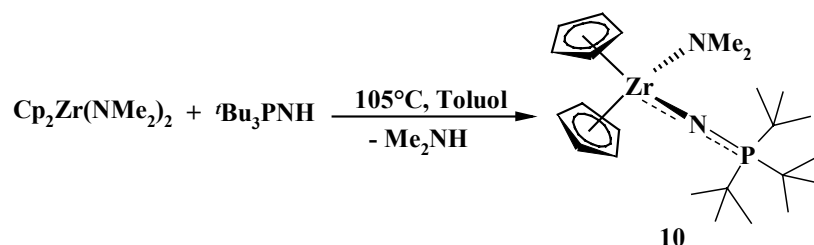
Die Komplexe **5** und **6** reagieren selektiv mit BCl_3 unter NMe_2/Cl Austausch, womit ein neuer Zugang zu einer potentiellen Katalysatorklasse beschrieben ist.



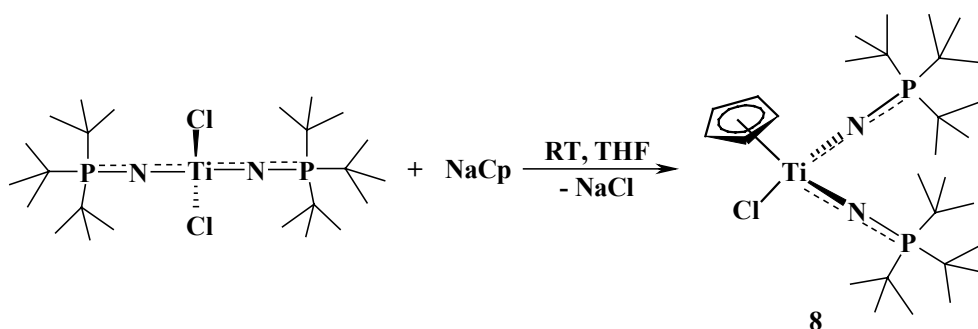
Das Zirkonium-Amid $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ weist eine höhere Reaktivität gegenüber $t\text{Bu}_3\text{PNH}$ auf. Bereits bei Raumtemperatur findet eine Dreifachsubstitution statt:



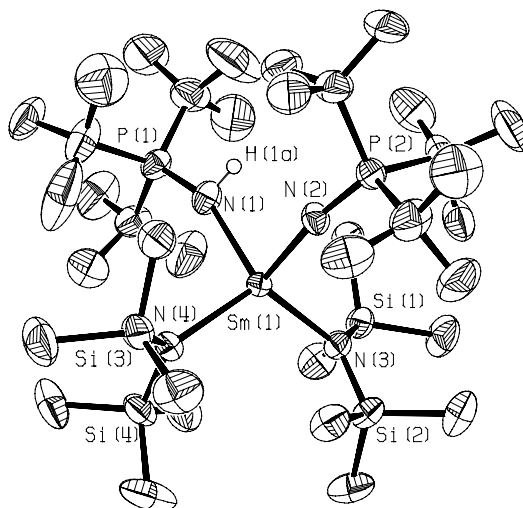
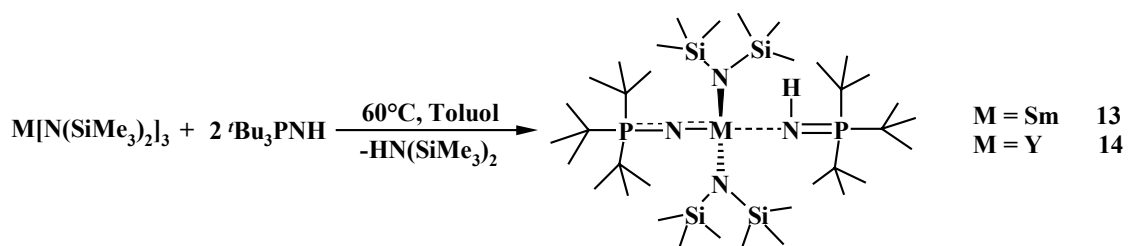
Eine Umamidierungsreaktion wird auch bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]$ mit $t\text{Bu}_3\text{PNH}$ beobachtet:



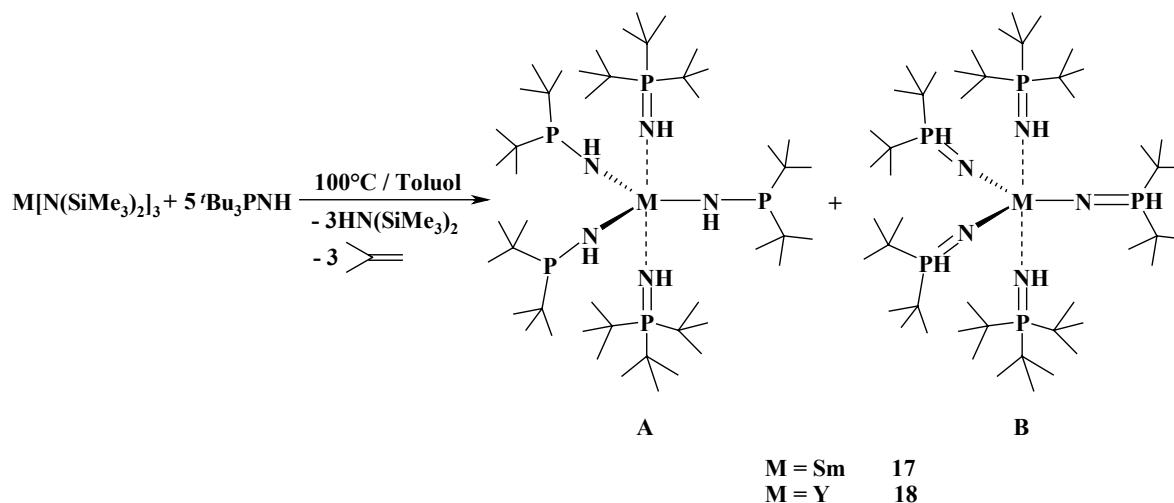
Versuche, $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ **7** gezielt darzustellen, waren bis jetzt erfolglos. Während $[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NMe}_2)_2]$ **5** gegenüber CpH unreaktiv ist, findet bei der Umsetzung von $[(t\text{Bu}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2]$ mit NaCp im Verhältnis 1:2 bei Raumtemperatur nur die Monosubstitution statt:



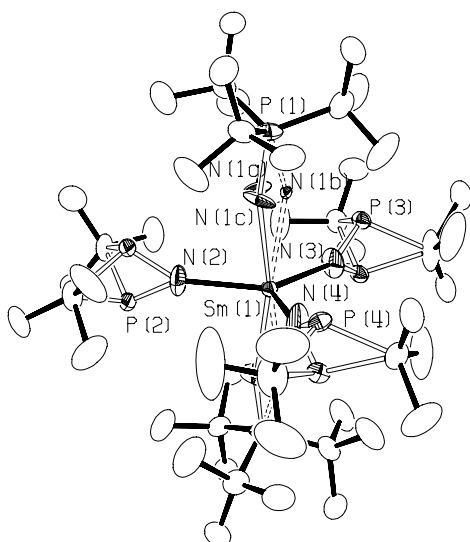
Abschnitt C ist der Reaktivitätsuntersuchung von $t\text{Bu}_3\text{PNH}$ gegenüber den Silylamiden des Yttriums und Samariums gewidmet. Die Bildung verschiedener Produkte wird hier durch die Wahl der Temperatur und Lösungsmittel gesteuert. Die Reaktion in Toluol bei 60°C führt unabhängig vom Verhältnis der Reagenzien zu Monosubstitutionsprodukten. Das zweite Äquivalent des Liganden stabilisiert das Metallzentrum durch eine M-N Donor-Akzeptor Bindung:



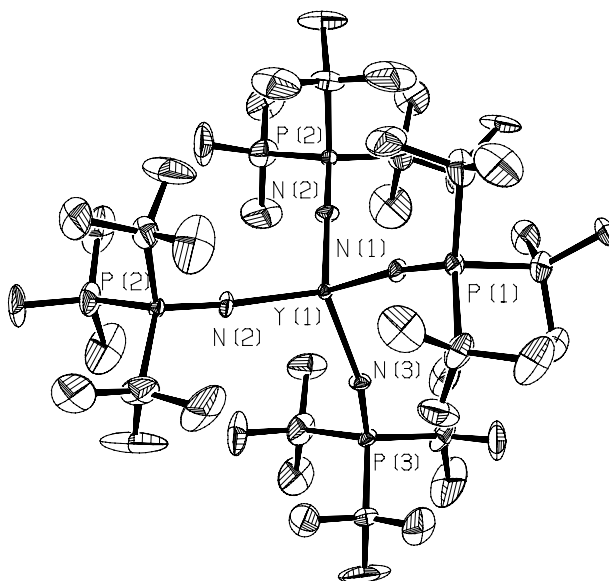
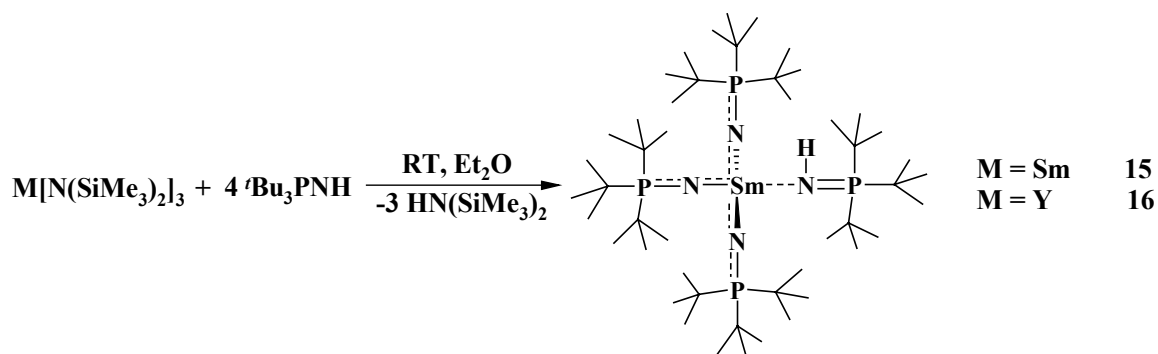
Bei höheren Temperaturen findet eine Isobuten Abspaltung statt. Die wiederum unabhängig vom Verhältnis der Reaktanden entstehenden Produkte existieren in Lösung in zwei tautomeren Formen: Phosphanylamido-Komplex **A** und Phosphoraniminato-Komplex **B**. Im Kristall wurde jedoch nur die Phosphoraniminato-Form **B** nachgewiesen. Auch hier ist das Metallatom durch zusätzliche koordinative Bindungen zu zwei 'Bu₃PNH-Liganden stabilisiert.



Die äquatorialen P-Atome und axialen N-Atome zeigen eine Positionsfehlordnung im Kristall.

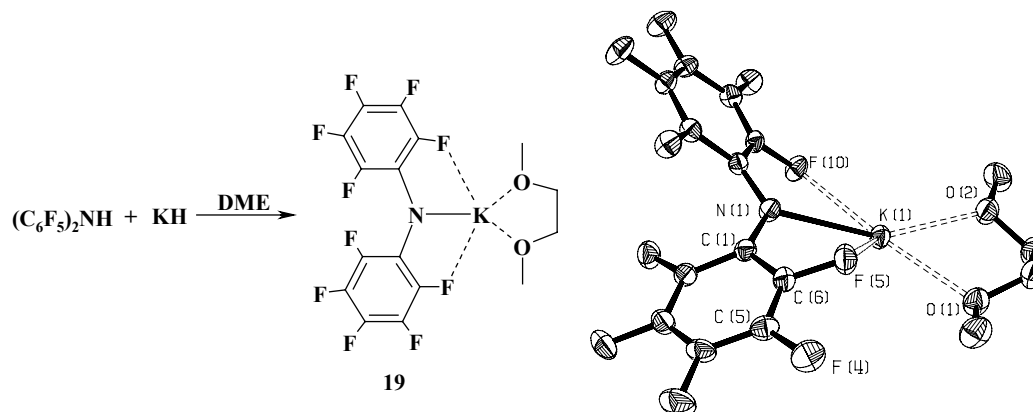


In Et₂O wird dagegen bereits bei Raumtemperatur eine Dreifachsubstitution beobachtet. Auch hier hat das Verhältnis der Edukte keinen Einfluss auf die Produktverteilung. Das Metallzentrum wird durch zusätzlich Koordination eines ^tBu₃PNH-Liganden stabilisiert.

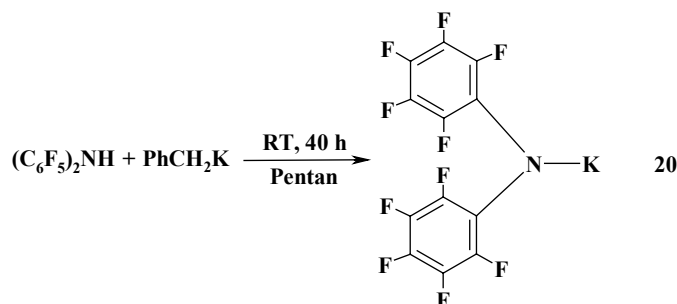


Bei der Umsetzung von [Sm{N(SiMe₃)₂}]₃ mit ^tBu₃PNH in Gegenwart von [^tBu₃PNH₂]₃ **11** entsteht unerwarteter Weise ein ionischer Komplex **12** mit einem vierfach koordinierten Samariumkation und einem dinuclearen Samaratation mit verbrückendem Azidon:

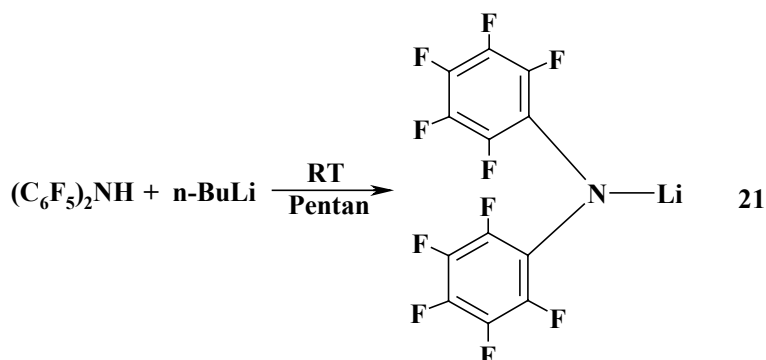
Durch die Metallierung des DFDPA-Liganden mit Kaliumhydrid gelingt die Herstellung des Kaliumsalzes **19**, das eines der wenigen Beispiele eines monomeren Kaliumamides ist. Die *ortho*-Fluoratome der C₆F₅-Ringe bilden im Produkt zwei Metall-Fluor-Kontakte zum Kaliumatom aus, was durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt wurde.

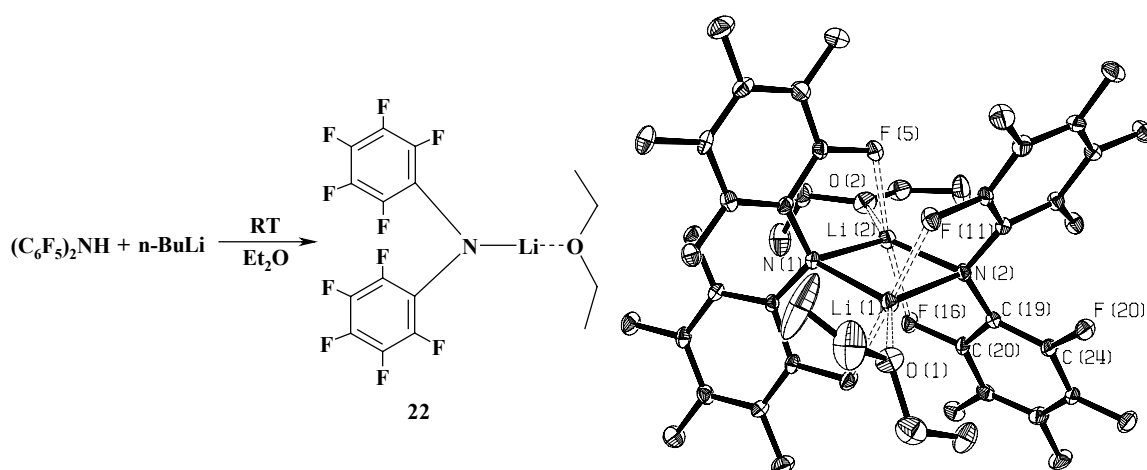


Das lösungsmittelfreie Kaliumamid **20** lässt sich durch Metallierung des DFDPA-Liganden mit Benzylkalium in Pentan synthetisieren:

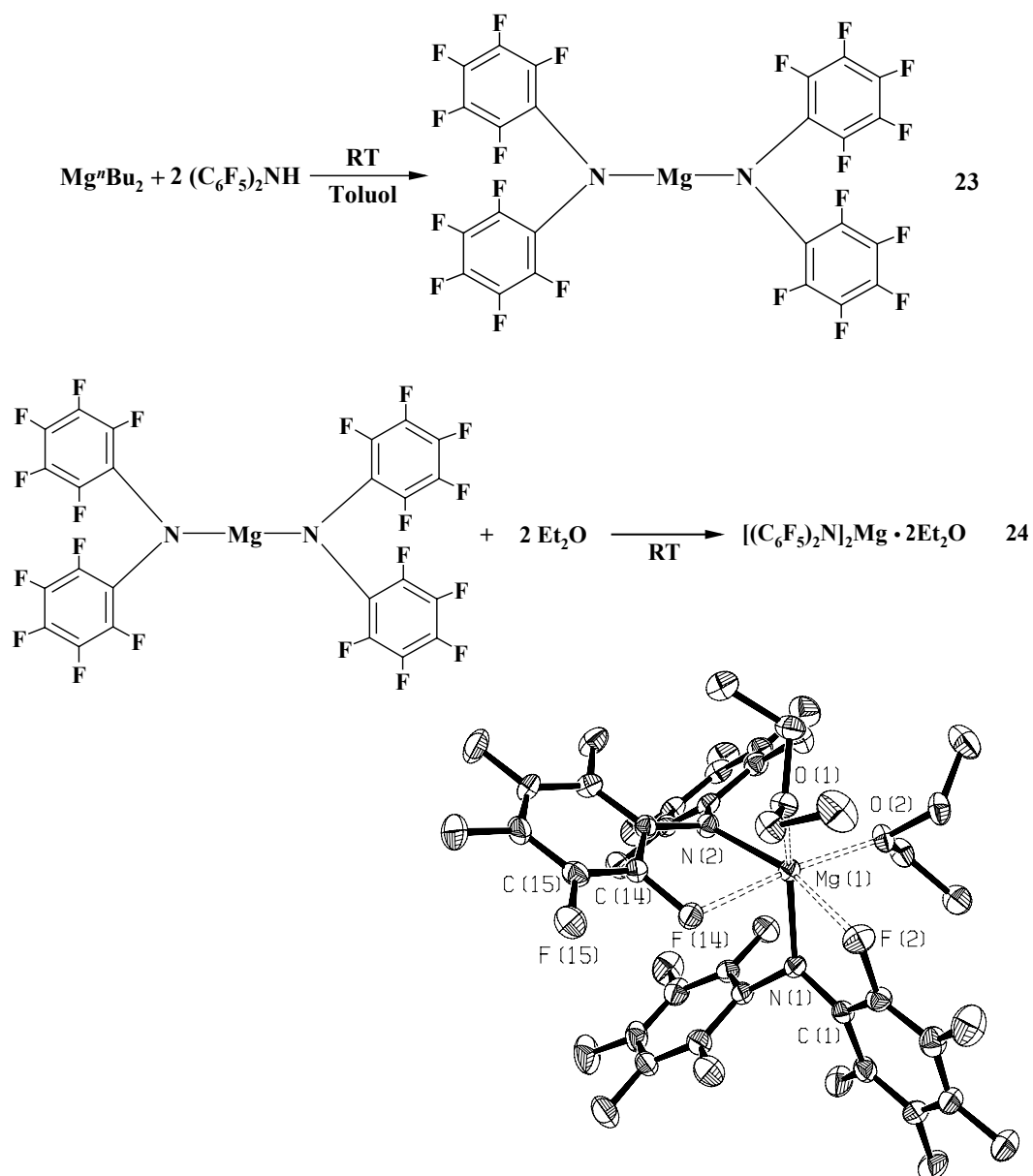


Das Lithium-Analogon **21** bildet sich bei der Reaktion mit *n*BuLi in Pentan. In Gegenwart von Diethylether entsteht jedoch das Monoetherat **22**, das in Form eines Dimeres kristallisiert. Im Kristall von **22** wurden die Donor-Akzeptor Wechselwirkungen zwischen dem Metallatom und zwei *ortho*-Fluoratomen aus C₆F₅-Gruppen, die zu verschiedenen DFDPA-Einheiten gehören, nachgewiesen.

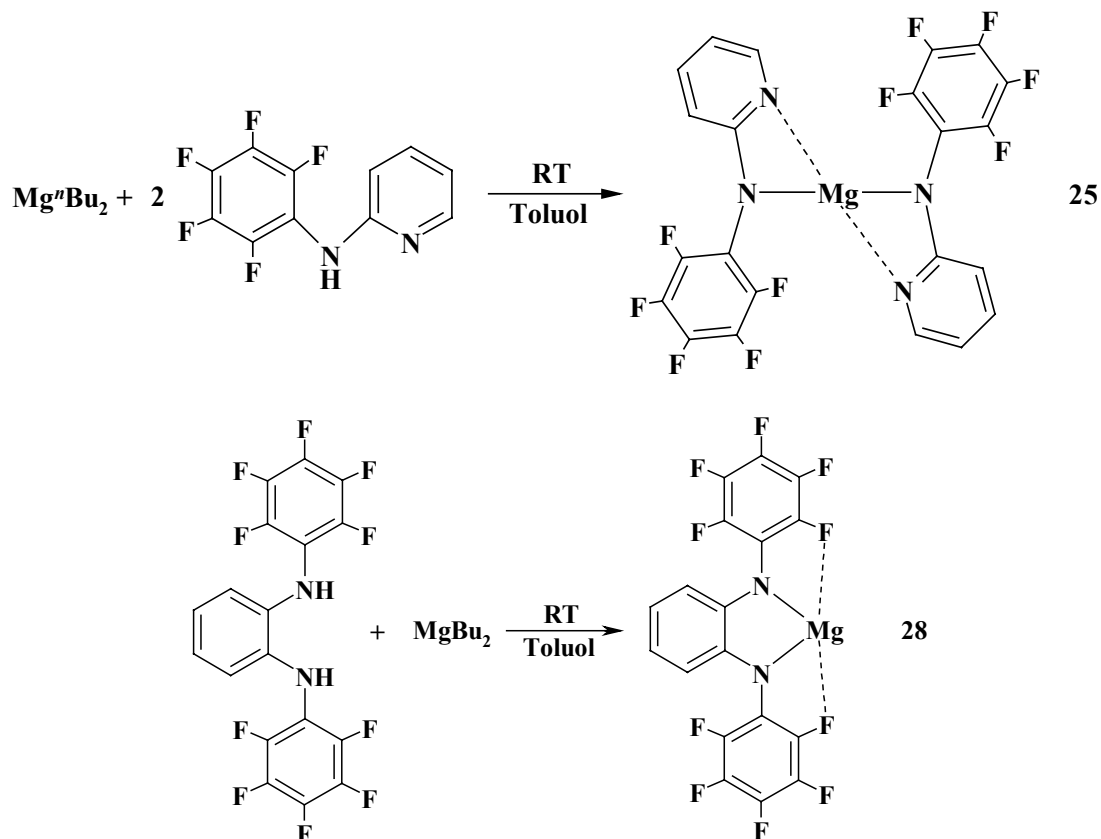




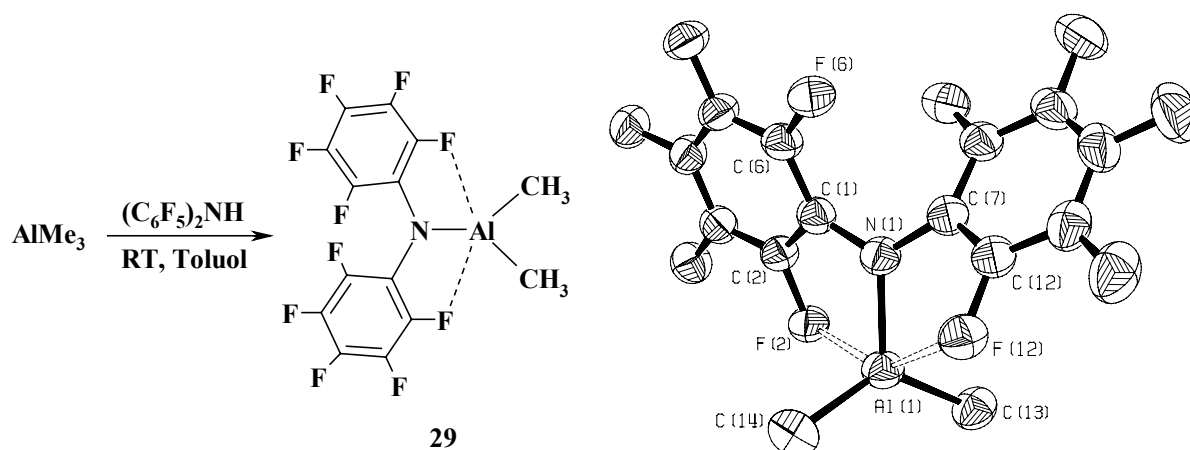
Der DFDPA-Ligand lässt sich bei der Zugabe von Mg^nBu_2 in den entsprechenden Magnesium-Komplex **23** überführen. Letzterer bildet in Gegenwart von Et_2O das Etherat **24**, in dem das Magnesiumatom ebenso durch Mg-F Kontakte stabilisiert ist.

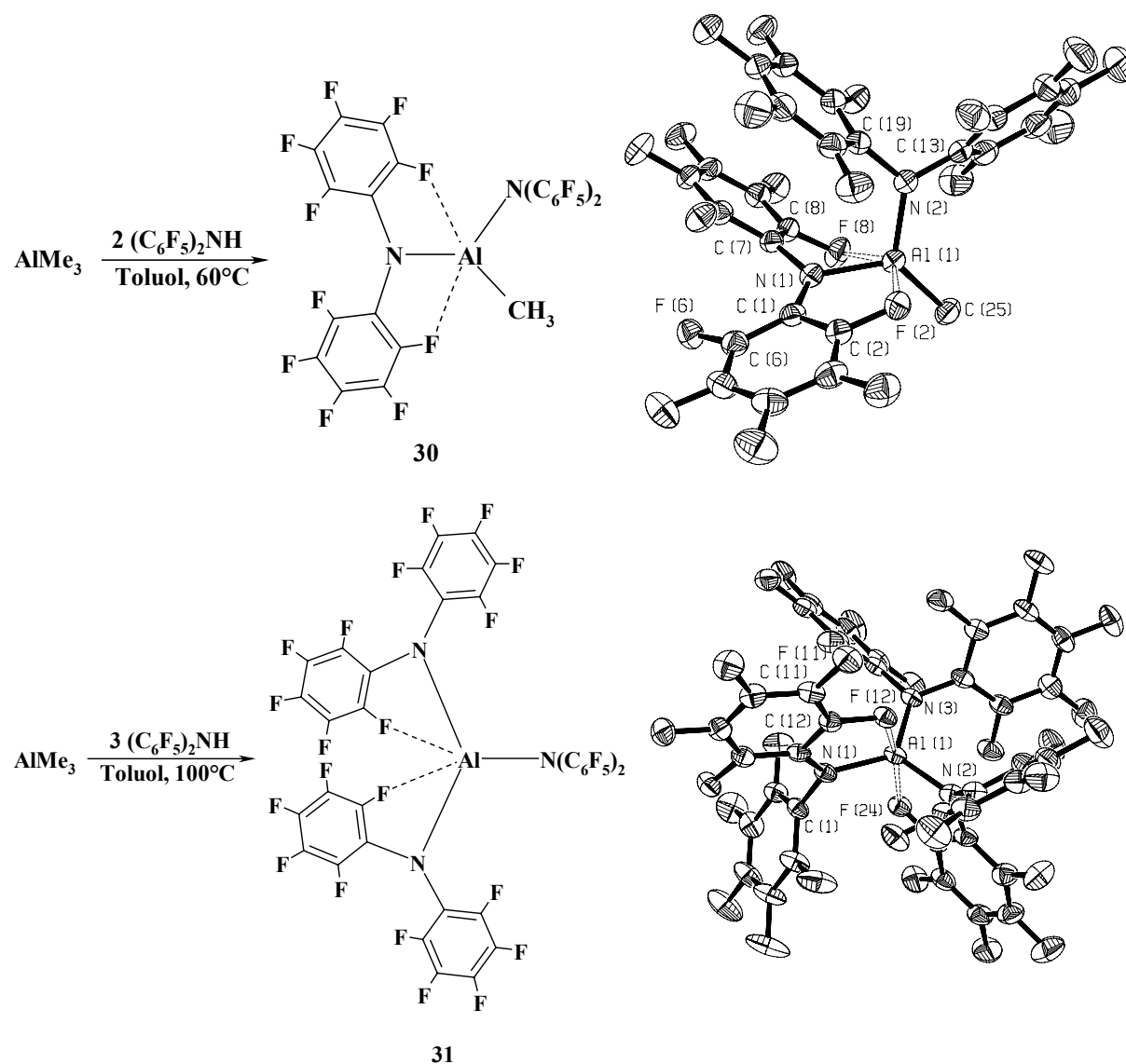


Mit den PFAP- und DFBAB-Liganden bilden sich ebenso Magnesiumdiamide (**25** und **28**), die in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln dynamische Mg-N bzw. Mg-F Kontaktstrukturen aufweisen. Diese Dynamik kann aber durch die Zugabe von z.B. Et₂O oder THF aufgehoben werden.

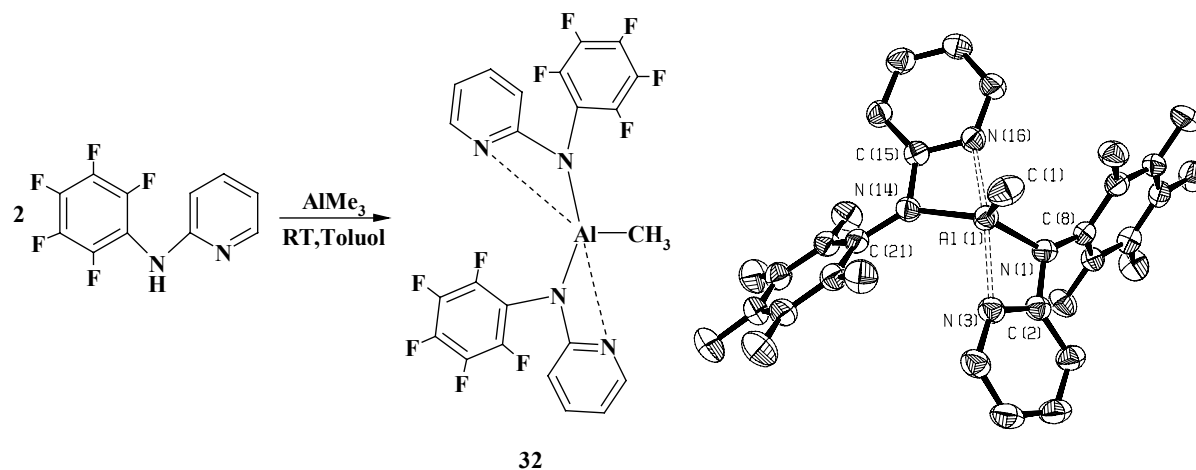


Aluminiumverbindungen mit DFDPA-Liganden werden durch selektive Metallierung der NH-Verbindung mit Me_3Al hergestellt. Durch unterschiedliche Verhältnisse der Reagenzien entstehen mono-, bis- und trissubstituierte Aluminium-Amide. Aufgrund des sterischen Anspruchs der DFDPA-Einheit ändert sich der Metall-Ligand Bindungsmodus von κ^3 in **29** bis zu κ^1 in **31**.

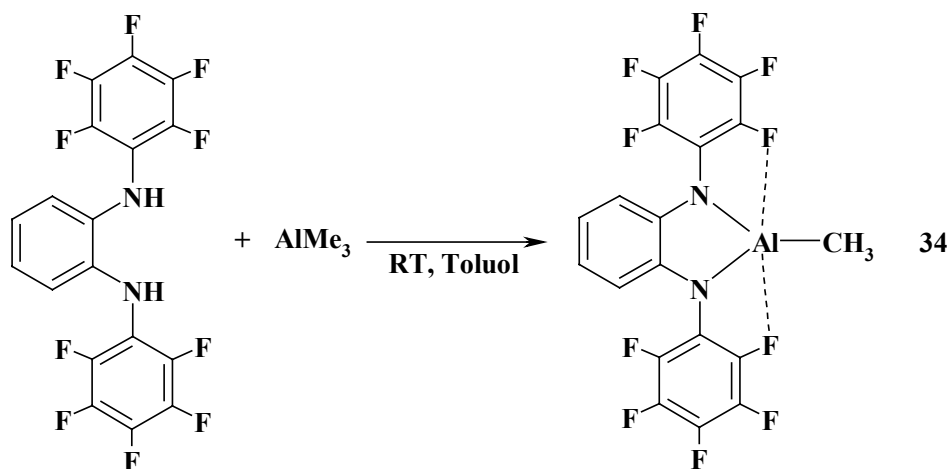




Im Falle des PFAP-Liganden gelingt es nicht, das Monoamid des Aluminiums zu synthetisieren; bereits bei Raumtemperatur bildet sich das Diamid **32**, in dem das Metallatom durch Donor-Akzeptor-Kontakte mit den Pyridylstickstoffatomen der Liganden stabilisiert ist. Sie sind stärker als die Al-F Kontakte und verdrängen somit die letzteren.

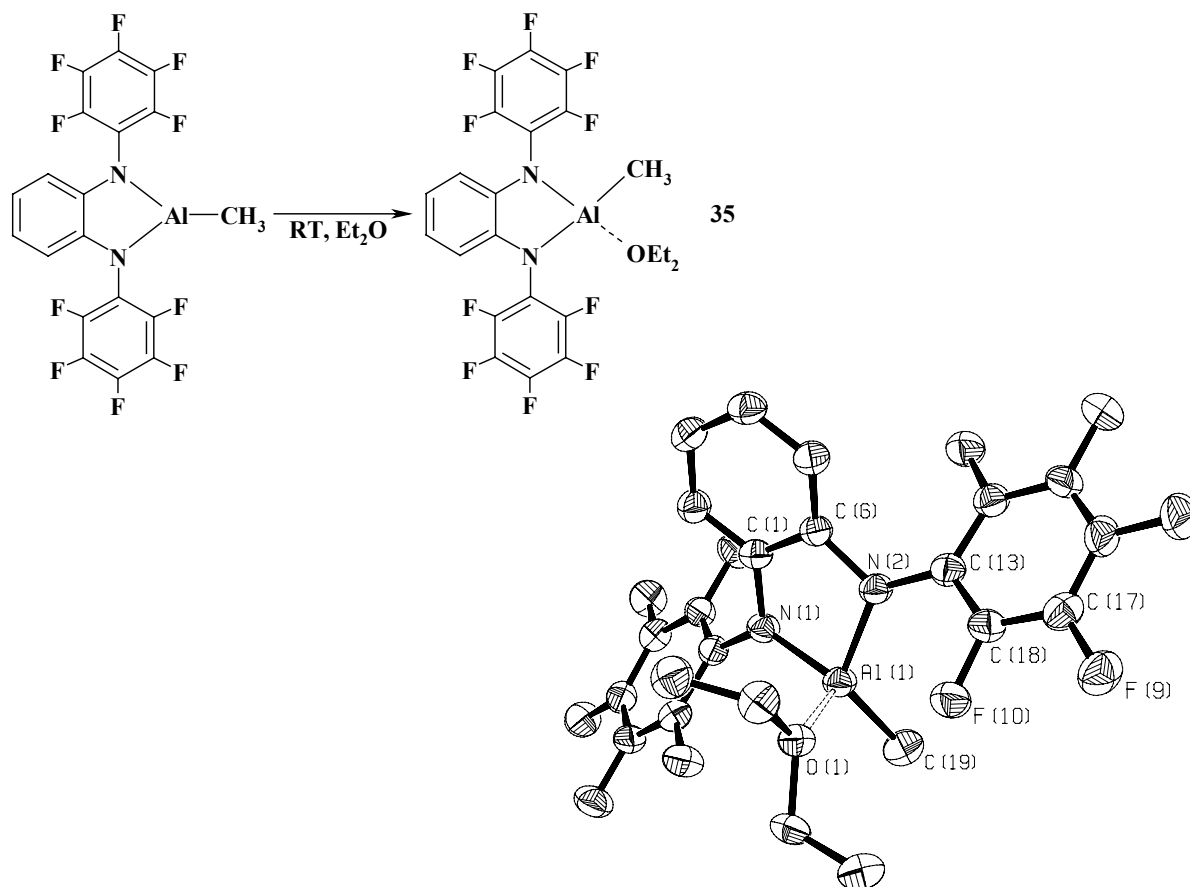


Auch das N,N'-Decafluordiphenyl-1,2-diaminobenzol lässt sich leicht mit Me_3Al metallieren. Dabei fungiert die DFDAB-Einheit als Chelat-Ligand:

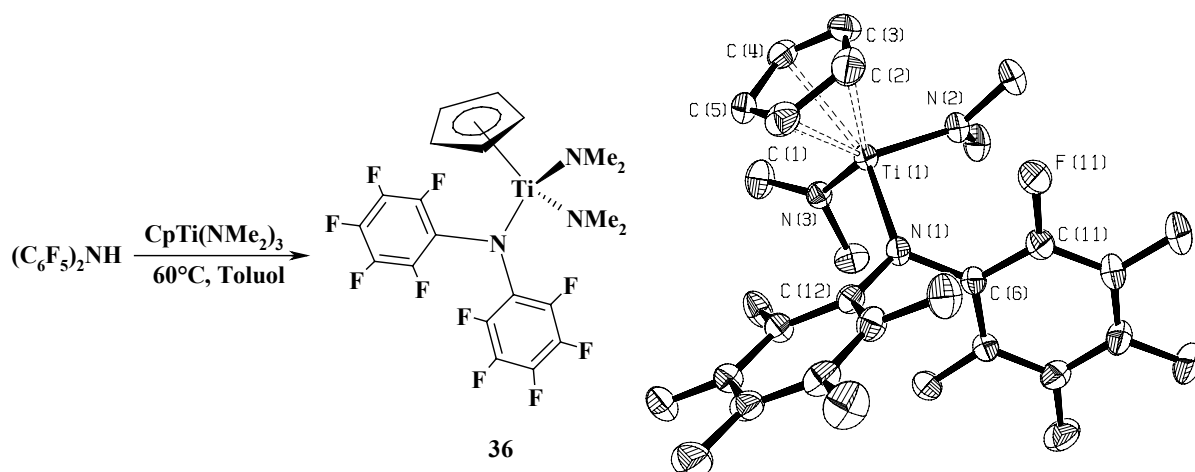


Die Verbindung zeigt in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln eine komplizierte Struktur. Es gelingt, mithilfe der 2D- ^{19}F - ^{19}F -NMR-Spektroskopie, die Existenz einer asymmetrischen $\text{F}\cdots\text{Al}-\text{F}$ Brücke in **34** nachzuweisen.

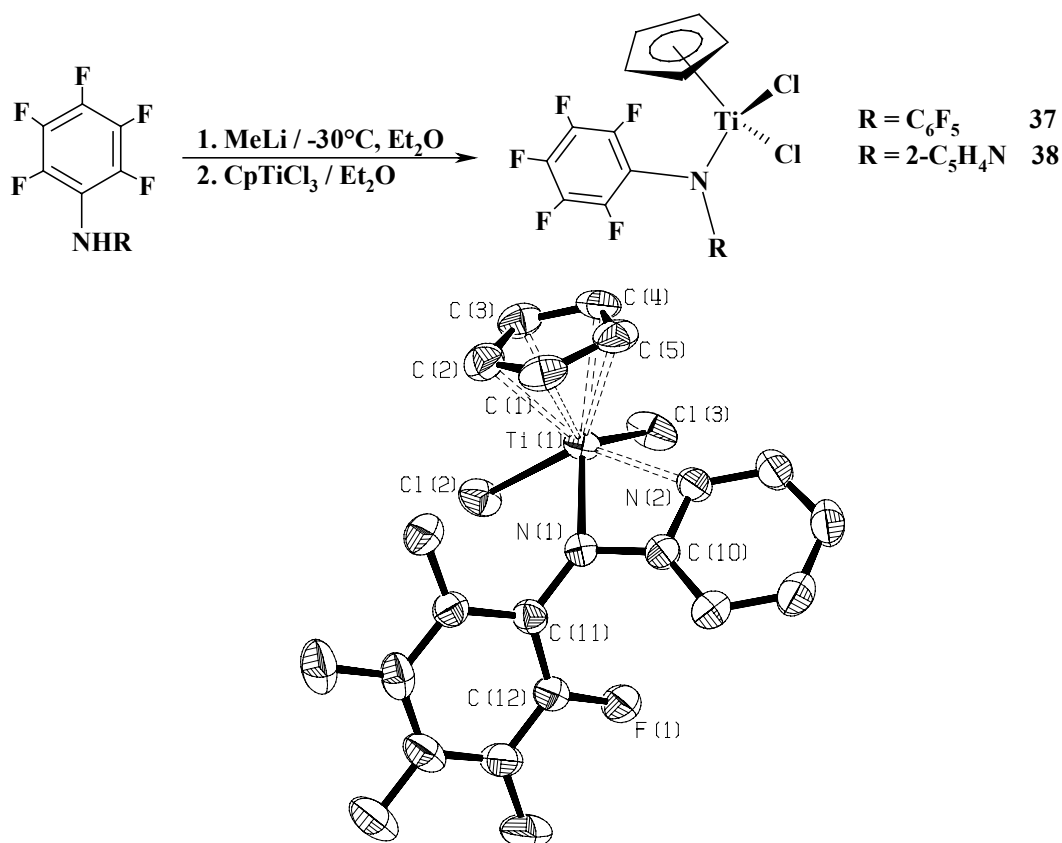
Bei Zugabe von koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. Et_2O) zu **34** werden die $\text{Al}-\text{F}$ Kontakte durch die stärkeren $\text{Al}-\text{O}$ Wechselwirkungen verdrängt, es entsteht das Etherat **35**:



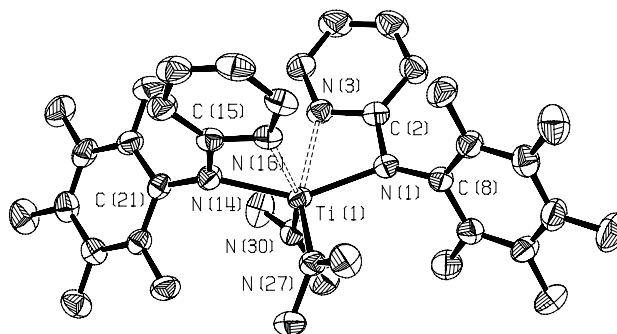
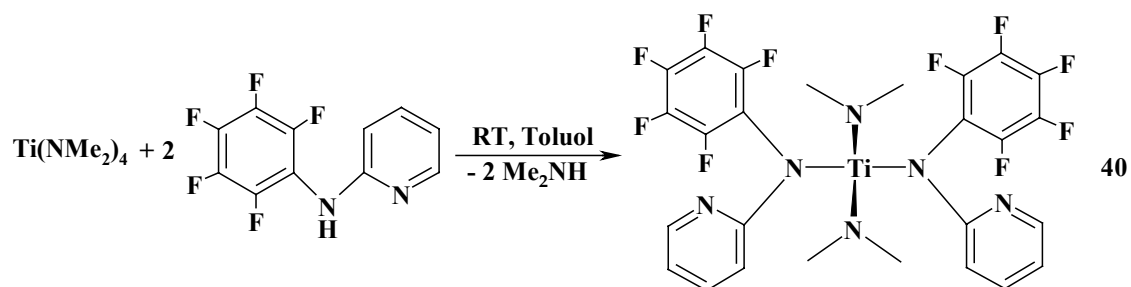
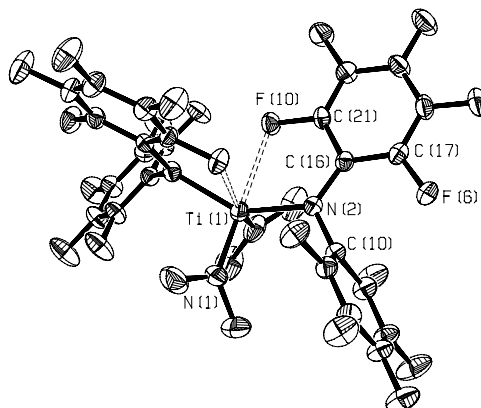
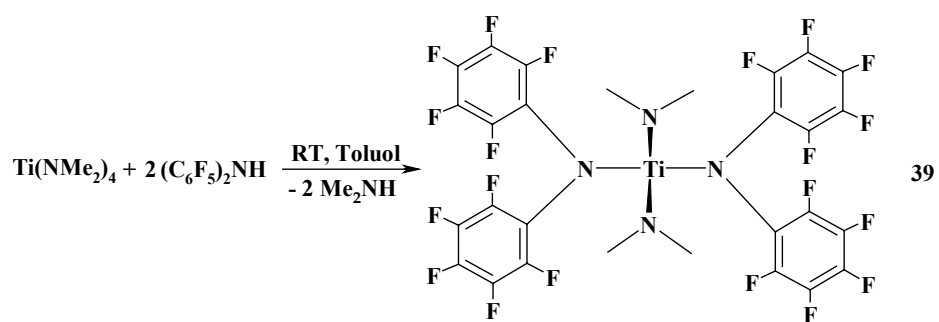
Die Umamidierung eignet sich auch hervorragend als Synthesestrategie für Komplexe der *d*-Metalle. So lässt sich der Halbsandwich-Komplex **36** problemlos herstellen:

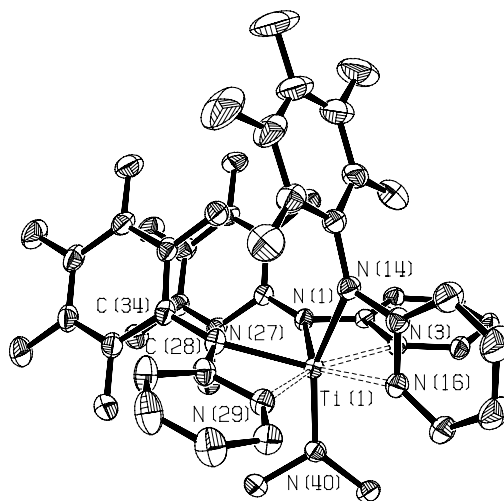
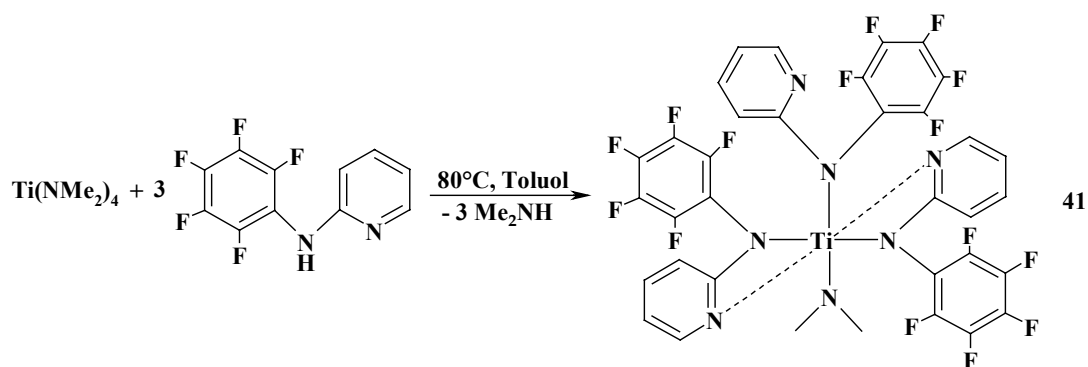


Die entsprechenden Chlorokomplexe werden über eine Eintopfsynthese hergestellt, in der die Lithiumsalze der Liganden *in situ* erzeugt werden:

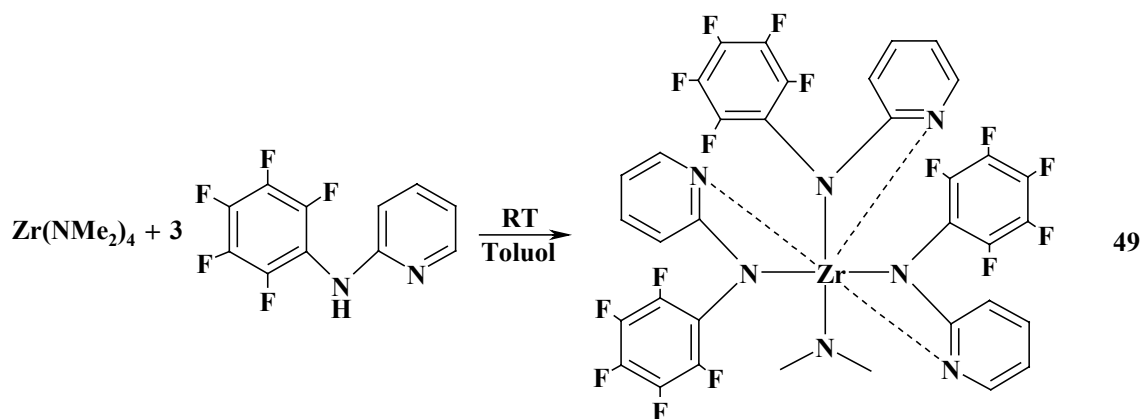


Der DFDPA-Ligand besitzt eine geringere Reaktivität gegenüber $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ im Vergleich zum PFAP-Substituenten. Während DFDPA-H bei 60°C nur das Produkt einer Zweifachsubstitution **39** liefert, führt die Umsetzung mit PFAP-H bei Raumtemperatur nicht nur zum Komplex **40**, sondern auch zur dreifachsubstituierten Verbindung **41**, die sich als Hauptprodukt bei höheren Temperaturen bildet. In den letzten beiden Fällen werden die schwachen Kontakte Ti-F durch Ti-N Wechselwirkungen verdrängt.

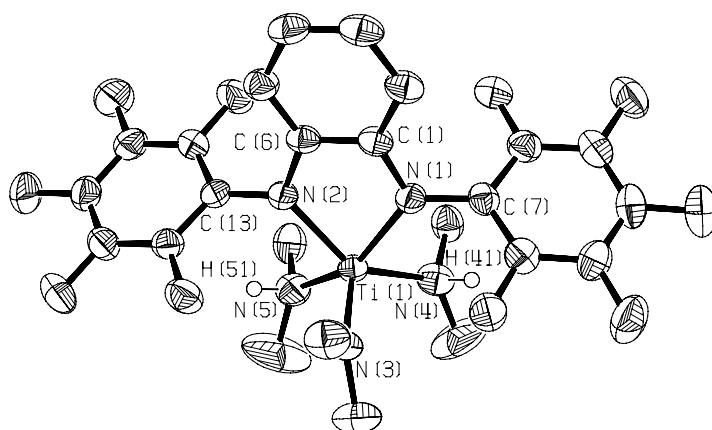
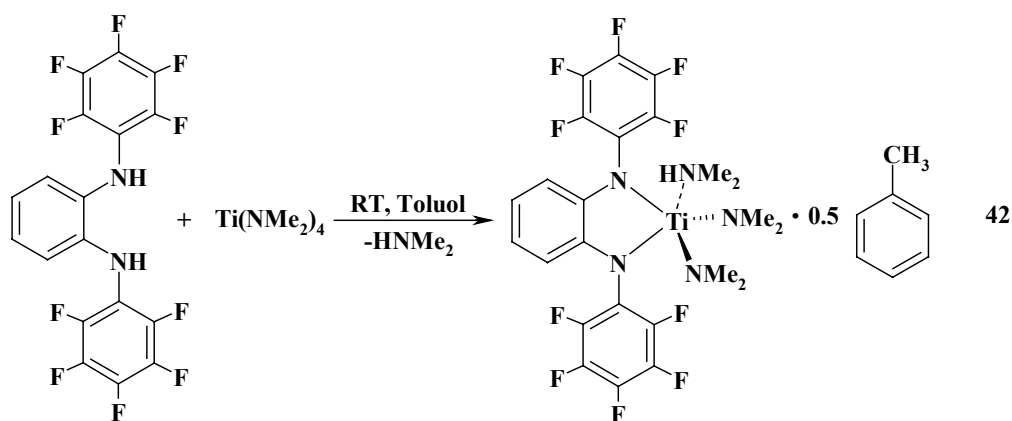




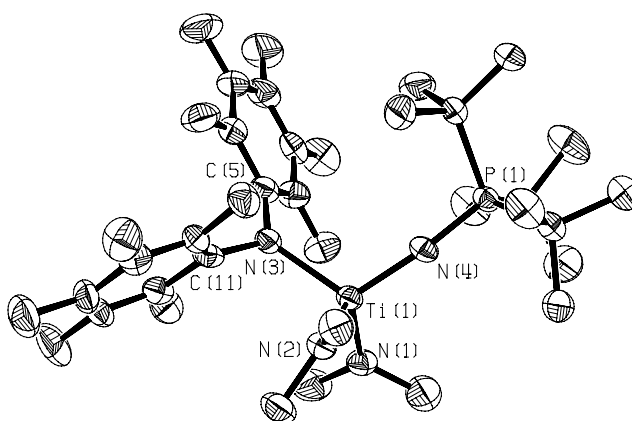
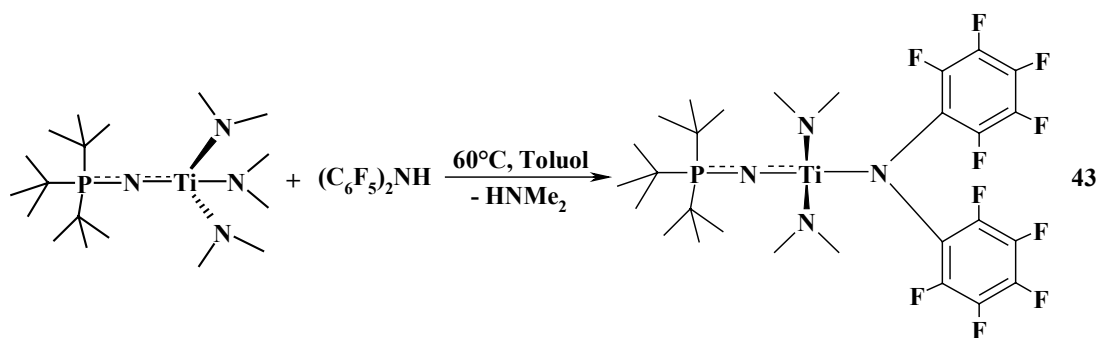
Bei der Umsetzung von $[\text{Zr(NMe}_2)_4]$ mit dem PFAP-Liganden wird bereits bei Raumtemperatur ausschließlich die Bildung des Produktes **49** der Dreifachsubstitution beobachtet.



Auch mit dem DFDAB-Chelatliganden findet die Umamidierungsreaktion statt. Das entstehende Produkt **42** enthält allerdings einen Dimethylamin-Liganden, der auch bei höheren Temperaturen nicht abgespalten werden kann.

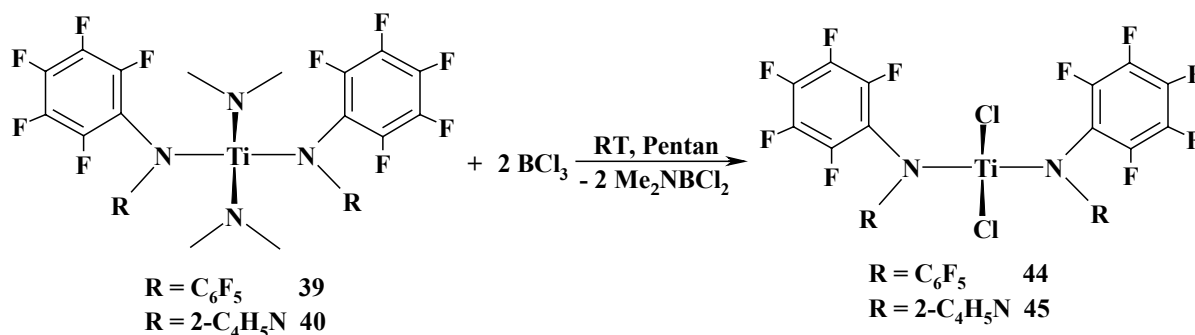


Wird $[(^t\text{Bu}_3\text{PN})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ **3** mit einem Äquivalent des DFDPA-Liganden bei 60°C zur Reaktion gebracht, so wird die selektive Abspaltung einer weiteren NMe_2 -Gruppe beobachtet.

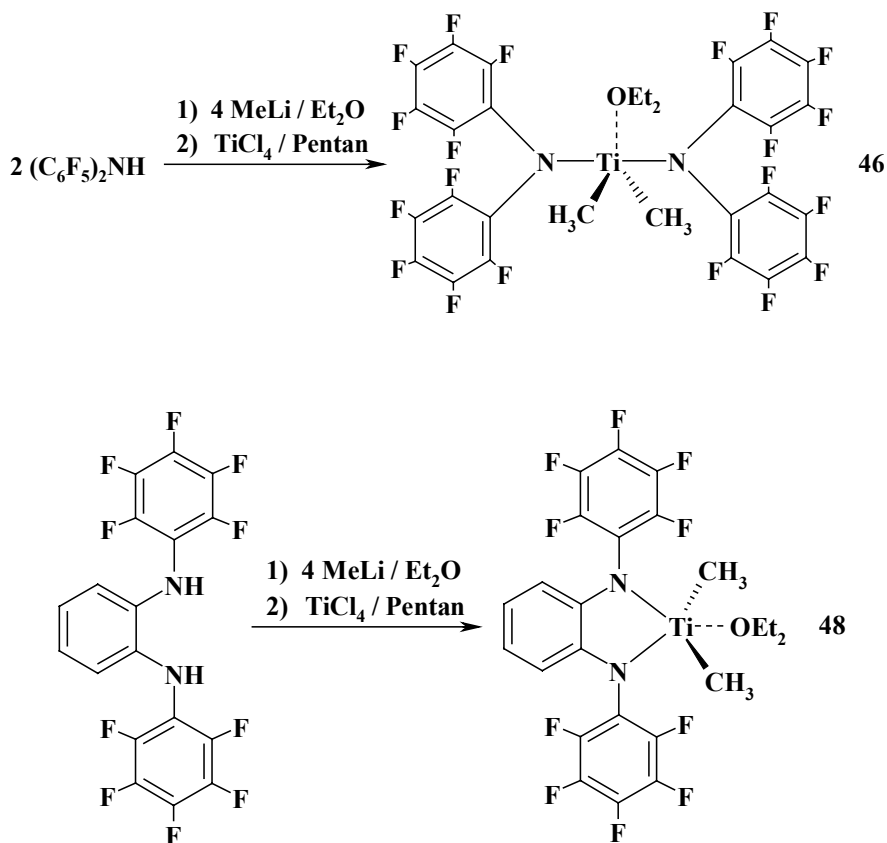


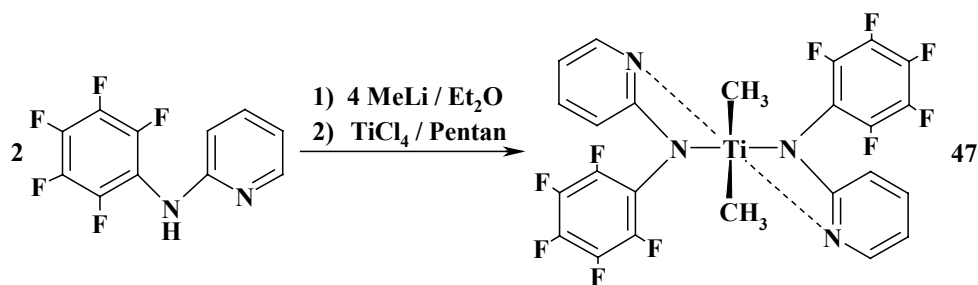
Aus den Bindungsverhältnissen in **43** erhält man wertvolle Information über die relative Donorstärke dreier anionischer N-Liganden. Die Phosphoraniminato-Einheit zeigt sich als stärkster Elektronendonator, während der DFDPA-Substituent am wenigsten donierend ist.

Durch die Umsetzung mit BCl_3 in Pentan lassen sich die Amido-Komplexe **39** und **40** in die entsprechenden Chlorokomplexe **44** und **45** überführen. Die Reinigungsprozedur ist hier allerdings sehr aufwändig.

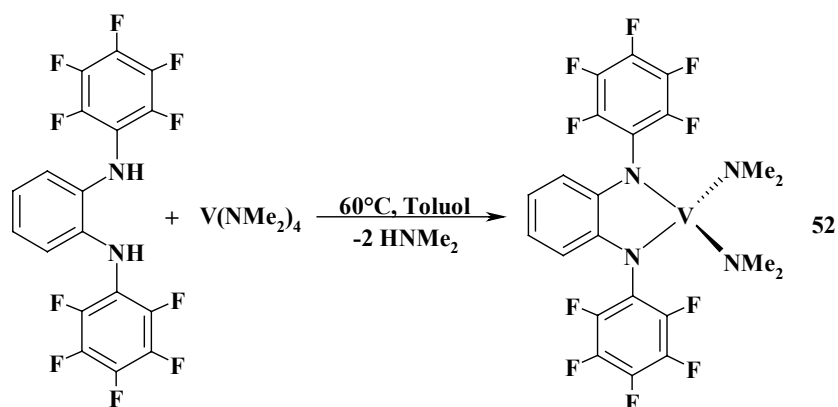
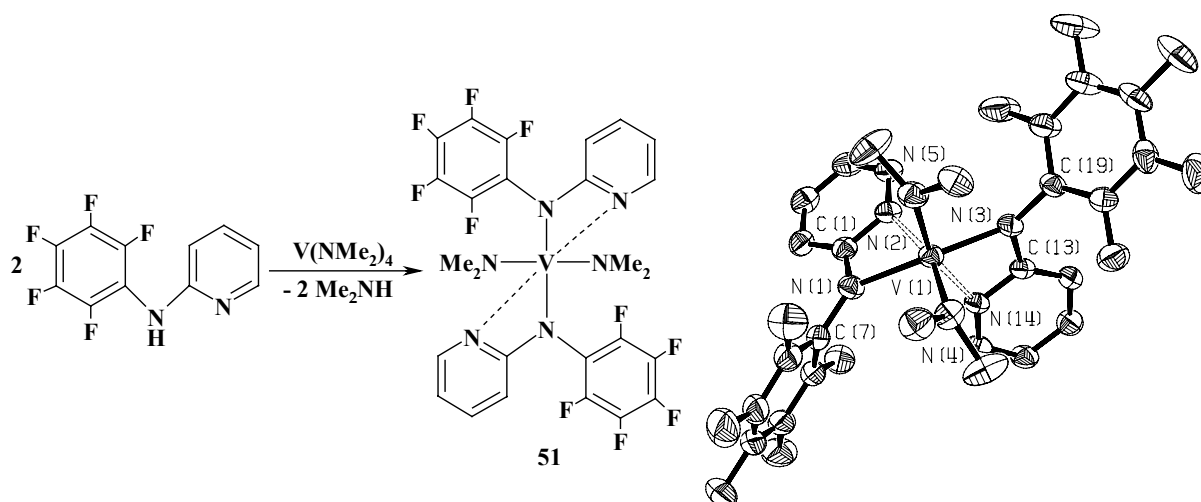
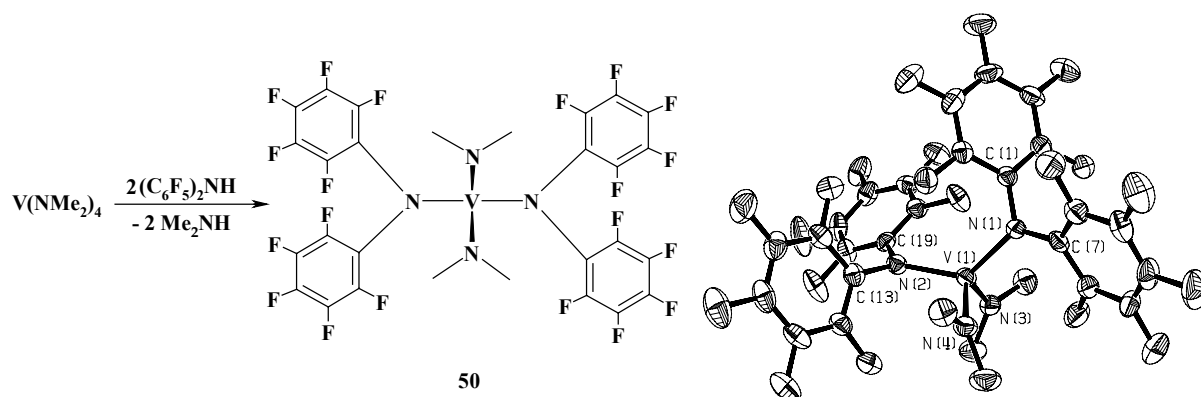


Die Herstellung der Titanalkylkomplexe mit fluorhaltigen Amiden gelingt über eine Eintopfsynthese, wobei hier bei der Zugabe von MeLi nicht nur die Lithiumsalze der Liganden, sondern auch Me_2TiCl_2 *in situ* erzeugt werden. Die DFDPA- und DFDAB-Derivate **46** und **48** werden als Monoetherate isoliert, während das PFAP-Analogon **47** keine Lösungsmittelmoleküle bindet.

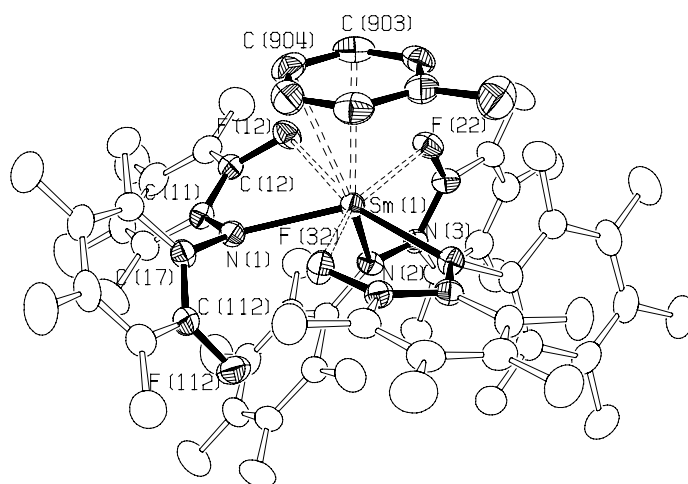
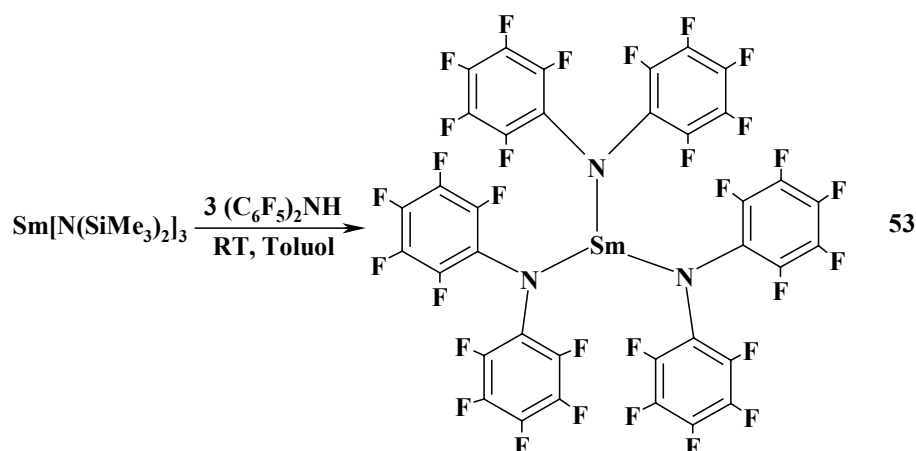




Die Umamidierungsroute erweist sich auch bei der Herstellung der Vanadium(IV)-Komplexe als sehr selektiv. Alle Umsetzungen mit [V(NMe₂)₄] verlaufen bei milden Reaktionsbedingungen selektiv:

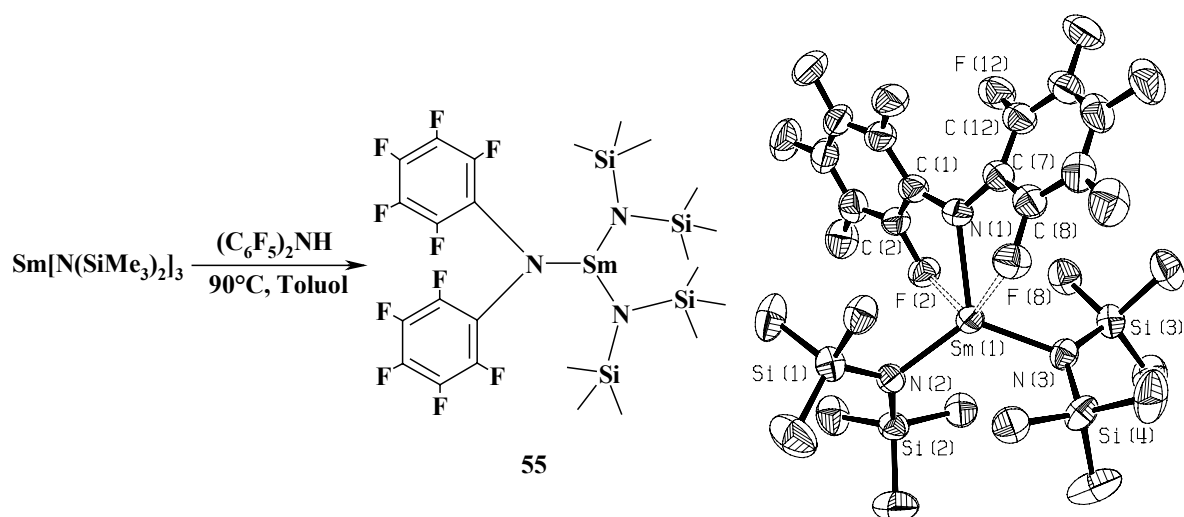


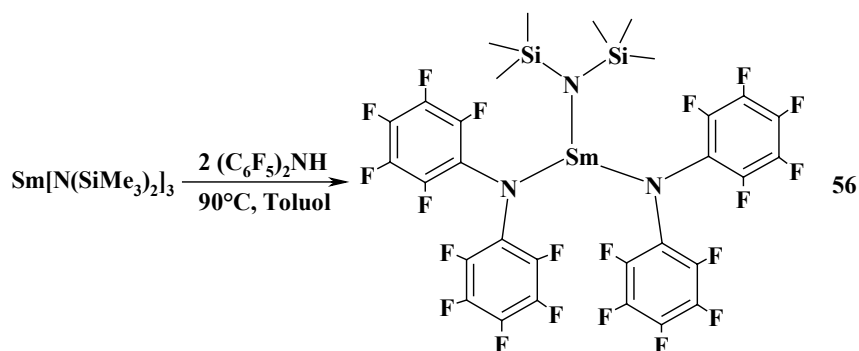
Perfluorarylamide des Yttriums und Samariums lassen sich ebenso über die Umamidierungsroute darstellen. Die Erstsitution ist der langsamste Schritt. Daher wird bevorzugt das dreifachsubstituierte Produkt **53** gebildet (kinetische Kontrolle):



Das Samariumatom in **53** weist eine extrem hohe Lewis-Azidität auf und polarisiert sogar das aromatische Ringsystem von Toluol.

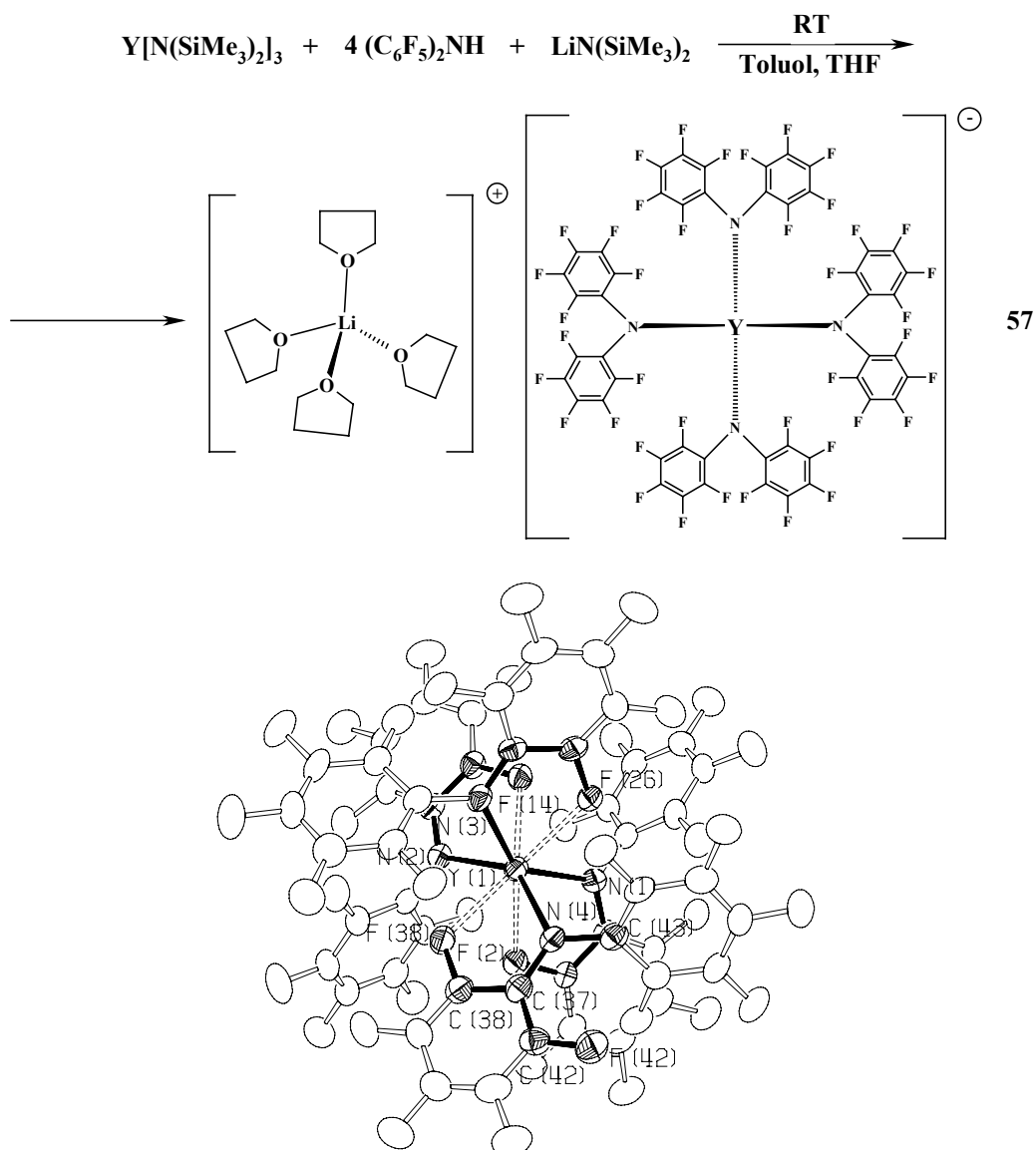
Die Produkte der Mono- **55** und Bis-substitution **56** bilden sich erst bei höheren Temperaturen:



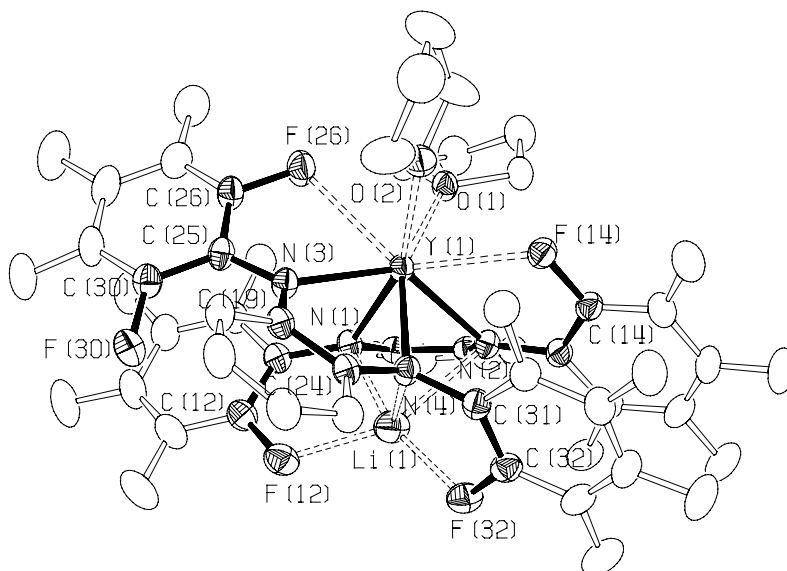
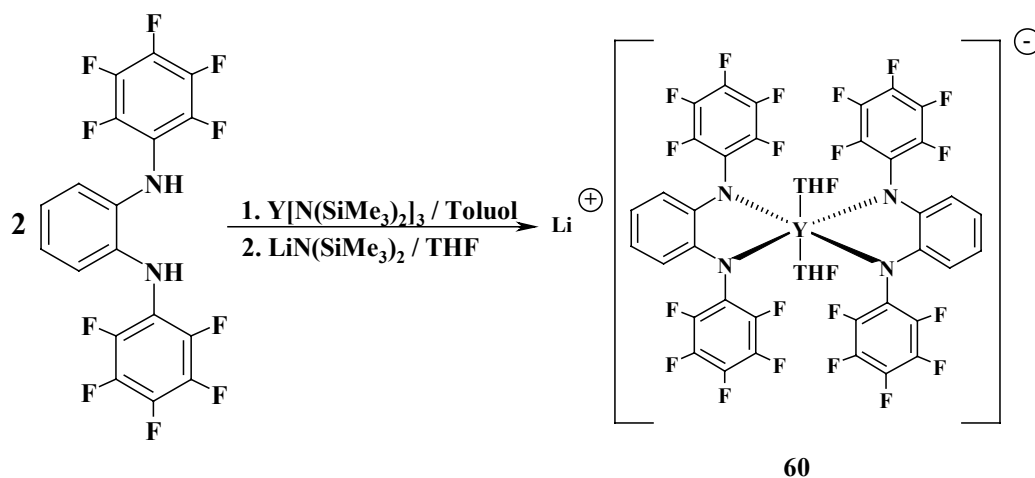


Die Komplexe **55** und **56** können auch durch eine Kommutierungsreaktionen zwischen $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und **53** synthetisiert werden.

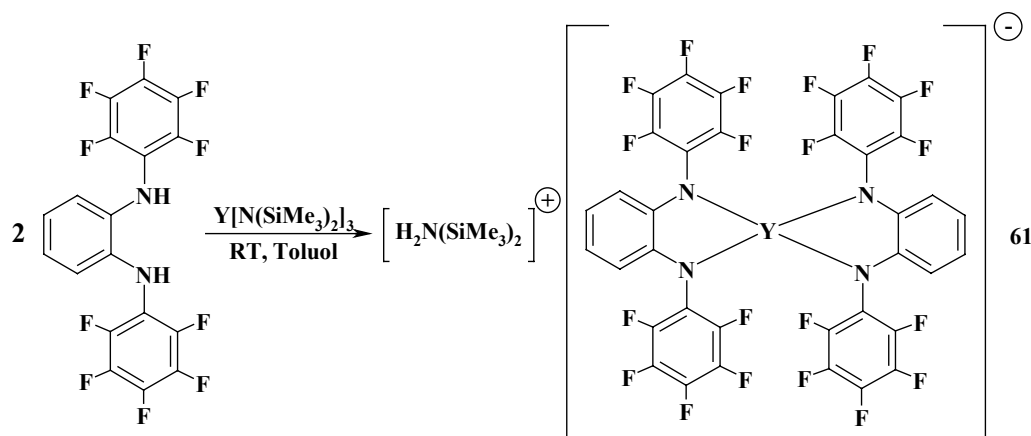
Das analoge Yttriumamid $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ zeigt eine andere Reaktivität gegenüber dem DFDPA-Liganden. Es gelingt nicht, die in diesem Fall entstehenden Produkte eindeutig zu identifizieren. Durch die Zugabe von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ zum Reaktionsgemisch kann allerdings der ionische Komplex **57** hergestellt werden.



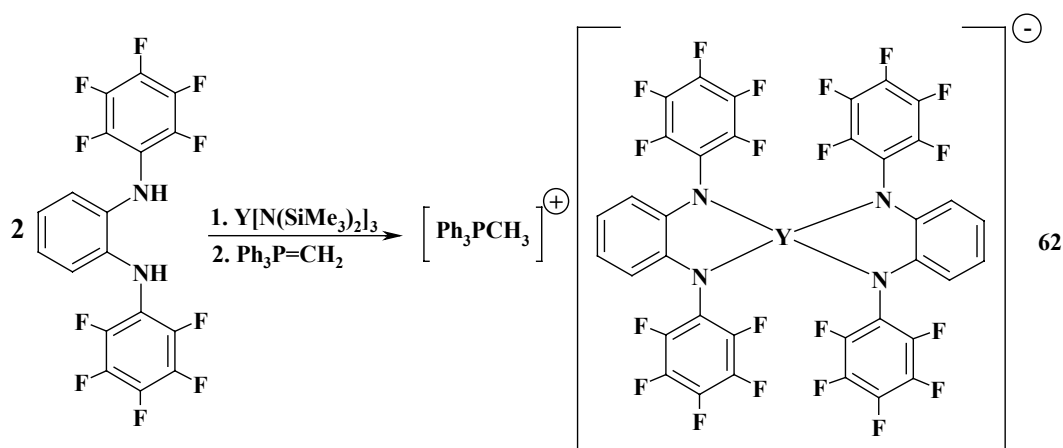
Auch der DFDAB-Ligand reagiert mit $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ unter Bildung eines ionischen Komplexes, in dem allerdings ein Kation-Anion Kontaktpaar realisiert ist.



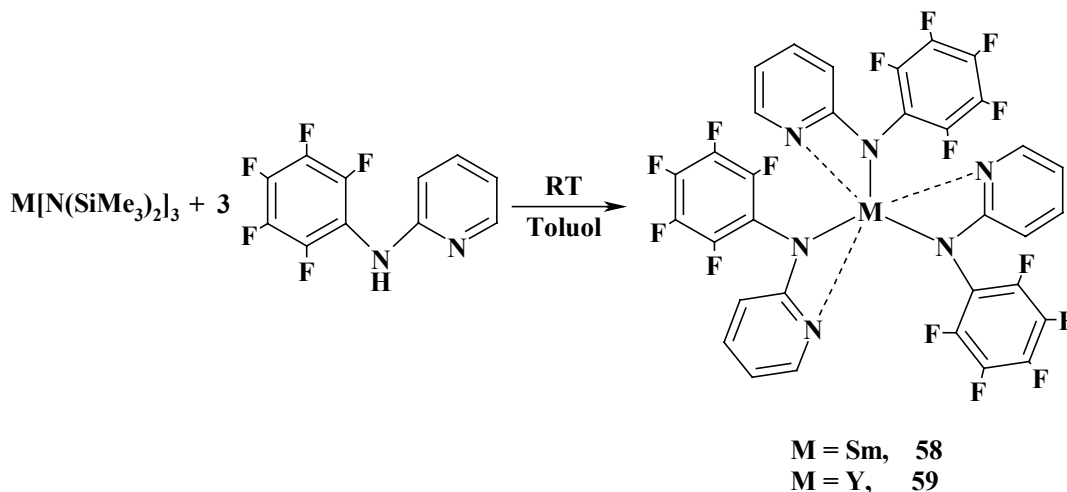
Als Zwischenprodukt bildet sich hier der Komplex **61**, in dem das abgespaltene $HN(SiMe_3)_2$ als bis-(Trimethylsilyl)-ammonium-Ion vorliegt.



61 nimmt an Umprotonierungsreaktionen, z.B. mit $Ph_3P=CH_2$, das hier als Base fungiert, teil. Es entsteht der Komplex **62**:



Der PFAP-Ligand reagiert mit $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ ($M = Y, Sm$) ausschließlich unter Bildung der dreifachsubstituierten Komplexe **58** und **59**:



Abschnitt E widmet sich den Reaktivitätsuntersuchungen der synthetisierten Verbindungen in Polymerisationsprozessen. Die Amidokomplexe des Titans mit Chloro- und Alkylsubstituenten werden als Katalysatoren in der Ethen-Homopolymerisation eingesetzt. Die Halbsandwich-Titankomplexe sind bei den gewählten Reaktionsbedingungen über einen längeren Zeitraum nicht stabil. Sie zeigen deswegen eine mäßige Aktivität von 10-60 kg PE mol⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹. Mangels experimenteller Erfahrung wurden bei der Durchführung der Polymerisationen mit Titanalkylkomplexen einige Fehler gemacht, so dass Aussagen über die katalytische Aktivität der untersuchten Verbindungen in der Ethen-Homopolymerisation zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleibt.

Vanadium-Amide wurden als Katalysatoren in der Ethen-Propen-Copolymerisation zum Elastomeren EPM eingesetzt. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen zeigen sie Aktivitäten, die mit denen des industriellen Standardkatalysators $[VOCl_3]$ vergleichbar sind. Darüber hinaus wurden einige der im Laufe der Arbeit synthetisierten Verbindungen als Katalysatoren in der Ring-Öffnenden-Polymerisation von ϵ -Caprolacton getestet. Es stellte

sich heraus, dass die von Samarium und Yttrium abgeleiteten Komplexe viel aktiver als die Verbindungen mit *p*- und *d*-Block-Elementen als Zentralatom sind. In allen Fällen wurden Polymere mit großen Molekulargewichten erhalten, was darauf hinweist, dass es sich hier nicht um lebende Polymerisationsprozesse handelt und die Initiierung langsamer als das Kettenwachstum erfolgt. In manchen Fällen wurden Polymere mit relativ engen Molmassenverteilungen isoliert ($M_w/M_n = 1.5-1.7$).

In der vorliegenden Arbeit wurden also folgende innovative Beiträge zur Koordinationschemie der monoanionischen N-Liganden geleistet:

Die bislang nicht eingehend untersuchte Chemie dreier Pentafluoranilido-Liganden - Decafluodiphenylamid (DFDPA), 2-Pentafluorphenylamidopyridin (PFAP) und N,N'-Decafluordiphenyl-1,2-diamidobenzol (DFDAB) wurde mit Lewis-Säuren der Metalle des *p*-, *d*- und *f*-Blocks systematisch erarbeitet. Weiterhin wurden über die Umsetzung von Metallamiden mit HNP^tBu_3 neue Zugangswege zu Komplexen der *d*- und *f*-Block-Elemente mit *P-tert*-Butyl-substituierten Phosphoraniminatoliganden gefunden.

Experimenteller Teil

Versuchsdurchführung

Alle Versuche wurden mittels Schlenkrohrtechnik ^[266] unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Reinheitsgrad 4.8, Trocknung mit P₄O₁₀-Granulat), in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum ($\sim 10^{-2}$ mbar) abgekühlten Glasapparaturen durchgeführt.

Die Probenvorbereitung für die Spektroskopie, die Einwaage sowie die längerfristige Lagerung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen erfolgte in einer Glovebox (Typ MB 150 BG-I, Fa. Braun, Lab Master 130, Fa. Braun).

Die Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgasatmosphäre destillativ gereinigt und über Molekularsieb von 3 Å bzw. 4 Å (Fluka) aufbewahrt. Zur Absolutierung dienten ferner Adsorptionssäulen mit Befüllung durch Alox / Molsieb 3 Å R3-11G-Katalysator (Fa. BASF). Die Verbindungen wurden im Vakuum bei $\sim 10^{-2}$ mbar getrocknet. Die Sublimationen wurden im Hochvakuum (Öldiffusionsvakuumpumpe, Typ OME 25 S 10, Fa. Alcatel) bei $\sim 10^{-5}$ mbar durchgeführt.

Spektroskopische Methoden

Kernresonanzspektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

Bruker ARX 200: ¹H (200.1 MHz), ¹³C (50.3 MHz), ³¹P (81.0 MHz), ¹⁹F (188.3 MHz)

Bruker AC 300: ¹H (300.1 MHz), ¹³C (75.5 MHz)

Bruker AMX 400: ¹H (400.1 MHz), ¹³C (100.6 MHz), ³¹P (162.0 MHz), ¹⁹F (376.4 MHz)

Bruker DRX 500: ¹H (500.1 MHz), ¹³C (125.8 MHz), ³¹P (202.5 MHz).

Alle im folgenden aufgeführten ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren sind ¹H-Breitband-entkoppelt. Die Angaben der chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf δ -Skala. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgte die Messung bei 298K.

Als Standard dienten:

¹H-NMR: Restprotonensignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel:

C₆D₆ (7.15), d⁸-Toluol (2.03), d⁸-THF (3.58), CD₂Cl₂ (5.32), CD₃OD (3.35).

^{13}C -NMR: ^{13}C -NMR-Signale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel:

C_6D_6 (128.0), d^8 -Toluol (20.4), d^8 -THF (67.4), CD_2Cl_2 (54.2).

^{31}P -NMR: 85%ige H_3PO_4 als externer Standard.

^{19}F -NMR: CFCl_3 als externer Standard.

Zur Beschreibung der Signalform werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, sep = Septett, br = breites Signal.

Der Betrag von Kopplungen zwischen Isotopen X und Y mit Kernspin $I=1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) über n Bindungen hinweg wird durch die Kopplungskonstante $^nJ_{\text{X-Y}}$ beschrieben.

Infrarot-Spektren wurden auf einem Nicolet 510 M Spektrometer als Nujolverreibungen zwischen KBr-Einkristallplatten gemessen. Nujol-Absorptionen bei 2955 vs, 2924 vs, 2855 vs, 2361 m, 2342 m, 1462 s, 1377 s, 1262 m, 1092 m br, 1020 m br, 801 m, 721 w cm^{-1} wurden bereits abgezogen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) angegeben., ihre Form und Intensität durch folgende Abkürzungen beschrieben:

vw = very weak, w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, br = broad.

Massenspektroskopische Untersuchungen (**EI-MS**) wurden an einem MAT CH7A Spektrometer der Firma Finnigan MAT (Elektronenenergie 70 eV) am Fachbereich Chemie der Universität Marburg durchgeführt.

Felddesorptions- (**FD-MS**) und Elektrospray-Massenspektren (**ESI-MS**) wurden an einem Finnigan MAT 95 S Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten DME (ESI-MS), Toluol und Hexan (FD-MS). Die angegebenen m/z Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Die Isotopenmuster stimmen mit denen berechneter Molekülonen natürlicher Isotopenhäufigkeit überein.

Analytische Methoden

Die **Elementarzusammensetzung** (C, H, N) wurde durch die zentrale Routineanalytik des Fachbereiches Chemie der Universität Marburg mit einem CHN-Rapid Gerät der Firma Heraeus durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Die **Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte** wurden mittels eines Schmelzpunktbestimmungsgerätes B-540 der Firma Büchi bestimmt.

Einkristall-**Röntgenstrukturanalysen** wurden an IPDS-Geräten (IPDS-1, IPDS-2, Fa. Stoe) am Fachbereich Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Es wurde monochromatische Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda=71.073$ pm) verwendet. Für die Lösung und Verfeinerung der Strukturen wurden die Programme SHELXS-97 sowie SHELXL-97 sowie SHELXTL (Sheldrick) benutzt. Angaben zur Kristallstrukturanalyse finden sich im Anhang.

Die **differentialkalorimetrische Analyse (DSC)** wurde an einem Gerät der Firma Mettler (Typ DSC 30) mit dem Thermoanalyse-Prozessor Mettler TA 3 000 in verschlossenen Aluminiumtiegeln unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Substanzmengen betrugen 7-10 mg. Es wurden cyclische Temperaturprogramme mit einer Heizrate von 10 K/min und einer Abkühlrate von 40 K/min durchgelaufen. Zur Auswertung wurde die zweite Kurve herangezogen. Temperatur- und Enthalpiekalibrierungen erfolgten mit hochreinen Zink- und Iridiumproben.

Die Untersuchung der Molmassen von Polymeren und ihrer Molmassenverteilungen wurden durch **Gelpermeationschromatographie (GPC)** an 0.2%igen Lösungen in THF durch Bernd Schneider (AK Prof. Greiner) geführt. Die Messapparatur bestand aus einer Pumpe (Fa. Knauer), zwei 10 μ -Polymer-mixed-Gel-Säulen (8 x 600 mm) der Firma PSS und einem UV-Detektor / Brechungsindexdetektor. Die Messdaten wurden mit dem Programm Unical 4.01 der Firma Viskotek ausgewertet. Zur Kalibrierung wurden Polystyrolstandards der Firma PSS eingesetzt.

Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Reagenzien waren zum Teil im Chemikalienhandel direkt erhältlich oder ließen sich aus käuflichen Vorstufen nach gebräuchlichen Methoden darstellen.

MAO und Ethylaluminiumsesquichlorid (EASC) wurden als Industriespende (Fa. Crompton) erhalten. MAO wurde als Feststoff durch vollständiges Eindampfen der toluolischen Lösung erhalten.

[V(NMe $_2$) $_4$] bzw. ϵ -Caprolacton wurden von Martin Lemke bzw. von Mario Puchner (AK Greiner) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ^[267], $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ ^[268], $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-SiMe}_3$ ^[268], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3]$ ^[269], $t\text{Bu}_3\text{PN-SiMe}_3$ ^[270], $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Br}$ ^[271], $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$ ^[271], $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ ^[272], $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}]$ ^[273], $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ ^[274], $[\text{V}(\text{NMe}_2)_4]$ ^[270], $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[275], $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[276], $[\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2]$ ^[277], $[\text{TiCl}(\text{NMe}_2)_3]$ ^[277], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiMe}_3]$ ^[278], PhCH_2K ^[279], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ ^[280].

Modifizierte Literaturvorschriften

I. Darstellung von $t\text{Bu}_3\text{PNH}$ ^[270]

30 g (104 mmol) von $t\text{Bu}_3\text{PN-SiMe}_3$ werden mit 25 ml Toluol und mit 50 ml Methanol sowie mit einem Tropfen H_2SO_4 (konz.) versetzt. Die Reaktionslösung wird 36 h bei 60°C gerührt. Nachdem das Signal $\delta_{\text{P}} = 34$ dem neuen Signal $\delta_{\text{P}} = 59$ vollständig gewichen ist (^{31}P -NMR-Kontrolle aus der Reaktionslösung), wird das Lösungsmittel vollständig abgedampft und der zurückgebliebene weiße schmierige Rückstand mit heißem Pentan extrahiert. Das Produkt wird aus dem eingeeengten Pentan-Extrakt bei -80°C kristallisiert.

Ausbeute 19.82 g (88%)

Weißer Feststoff

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 12.3$ Hz, 27H, $\text{PC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.6$ (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 39.2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 45.4$ Hz, PCMe_3) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 57.6$ (s, NP^tBu_3) ppm.

II. Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ ^[281]

Zu einer Suspension von 4.40 g (0.192 mol) LiNH_2 (Fa. Acros) in 50 ml THF werden bei RT mittels einer Spritze 9.15 ml (14.75 g, 0.079 mol) C_6F_6 innerhalb von 2-3 min zugegeben, wobei die Mischung sich bräunlich verfärbt. Es wird 3 h refluxiert, dann vorsichtig mit Wasser und anschließend mit 0.1-molarer HCl -Lösung versetzt, bis die wässrige Phase ~ pH 5.5 erreicht (ca. 100 ml). Das Produkt wird mit Et_2O (2 x 50 ml) extrahiert, die organische Phase mit 50 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach werden die Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein dunkelbraunes Öl zurück, das nach 20-30 min bei -10°C fest wird. Es wird mit heißem Heptan extrahiert und das

Produkt bei -30°C kristallisiert. Der bräunlicher Feststoff wird im Vakuum getrocknet und anschließend bei 85°C / 10^{-2} mbar sublimiert.

Sicherheitshinweis: Bei Verwendung von NaNH_2 wurde eine heftige, unkontrollierbare Reaktion beobachtet ^[282].

Ausbeute 11.31 g (82%)

Weißer kristalliner Feststoff

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.10$ (s, 1H NH) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 117.4$ (td, $^2J_{\text{C-F}}=12.6$ Hz, $^3J_{\text{C-F}}=3.6$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 137.5 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{paraF}}$), 138.0 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{metaF}}$), 140.8 (m, $\underline{\text{C}}_{\text{orthoF}}$) ppm.

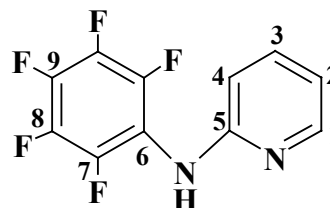
^{19}F -NMR (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -164.0$ (m, 2F, $\underline{\text{C}}\text{F}_{\text{meta}}$), -163.7 (m, 2F, $\underline{\text{C}}\text{F}_{\text{para}}$), -154.7 (m, 2F, $\underline{\text{C}}\text{F}_{\text{ortho}}$) ppm.

III. Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NH}(\text{NC}_5\text{H}_4)$ ^[283]

Zu einer Lösung von 4.08 g (15.7 mmol) 2-Aminopyridin in 30 ml THF werden bei -60°C mittels einer Spritze 9.80 ml (1.6 M, 15.7 mmol) $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan langsam (5-7 min) zugegeben. Die Mischung wird noch eine Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung nicht höher als bis -20°C erwärmt werden darf. Die Lösung wird wieder auf -60°C abgekühlt und 3.00 g (16.1 mmol) C_6F_6 über einen Tropftrichter innerhalb von 10-15 min zugegeben. Die zunächst gelbliche Suspension wird dabei sofort rot. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt ($\sim 1\text{h}$) und anschließend refluxiert ($\sim 3\text{h}$), wobei die Farbe nach rotbraun wechselt. Nach 3 h wird es vorsichtig mit Wasser und anschließend mit 0.1-molarer HCl-Lösung versetzt, bis die wässrige Phase $\sim \text{pH } 5.5$ erreicht (ca. 100 ml). Das Produkt wird mit Et_2O (2 x 50 ml) extrahiert, die organische Phase mit 50 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein roter Feststoff zurück. Dieser wird bei 80°C / 10^{-2} mbar sublimiert.

Ausbeute 3.19 g (78%)

Gelblicher kristalliner Feststoff



^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.01$ (m, 1H, H-4), 6.36 (m, 1H, H-2), 6.97 (m, 1H, H-3), 7.02 (br s, NH), 8.08 (m, 1H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 108.4 (s, C-4), 116.2 (s, C-2), 122.2 (s, C-6), 126.4 (s, C-9), 134.6 (s, C-8), 136.4 (s, C-7), 137.9 (s, C-3), 148.2 (s, C-1), 155.4 (s, C-5) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -164.1 (t, $^3J_{\text{F-F}}=20.4$ Hz, 2F, CF_{meta}), -161.8 (t, $^3J_{\text{F-F}}=25.4$ Hz, 1F, CF_{para}), -147.2 (d, $^3J_{\text{F-F}}=20.3$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IV. Darstellung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[284]

Zu einer Suspension von 31.0 g (0.795 mol) NaNH_2 in 150 ml Toluol werden bei 0°C mittels eines Tropftrichters 128.3 g (0.795 mol) $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5h refluxiert, anschließend werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 200 ml *n*-Octan aufgenommen und in eine Glassfritte überführt. Dann wird das Rohprodukt mittels siedenden *n*-Octan von der Glassfritte extrahiert und anschließend bei -30°C vollständig kristallisiert.

Ausbeute 129.75 g (89%)

Weißer kristalliner Feststoff

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.11 (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 6.9 (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm.

V. Darstellung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[228]

a) Darstellung von SmCl_3 ^[285]

20 g $\text{SmCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ werden mit ca. 70 ml SOCl_2 versetzt. Die gebildete Suspension wird 12h bei RT und anschließend 5h im Rückfluss gerührt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird, wird SOCl_2 im Hochvakuum komplett abgedampft, der Rückstand mit Pentan (3 · 40 ml) gewaschen und sorgfältig getrocknet.

b) Darstellung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$

3.76 g (14.63 mmol) SmCl_3 werden bei 0°C mit 70 ml THF versetzt (Vorsicht – exotherme Adduktbildung). Zu der entstandenen Suspension werden bei 0°C 8.05 g (43.86 mmol) hochreines $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 30 ml THF innerhalb von 2-3 min gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei RT gerührt, anschließend werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird auf einer Argonfritte mit 80 ml heißem Hexan extrahiert. Nachdem keine sichtbare Auflösung des Feststoffs mehr

beobachtet wird, wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird anschließend bei 90°C / 10⁻⁴ mbar sublimiert.

Ausbeute 6.85 g (74%)

Gelblicher kristalliner Feststoff

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = -1.58 (s, 108H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 2.2 (s, Si(CH₃)₃) ppm.

V. Darstellung von [Y{N(SiMe₃)₂}₃] ^[228]

Zu einer Suspension von 3.00 g (7.29 mmol) [YCl₃(THF)₃] ^[285] in 50 ml THF werden bei 0°C 3.66 g (21.87 mmol) hochreines NaN(SiMe₃)₂ in 40 ml THF innerhalb von 2-3 min gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei RT gerührt, anschließend werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird auf einer Argonfritte mit 80 ml heißem Hexan extrahiert. Nachdem keine sichtbare Auflösung des Feststoffs mehr beobachtet wird, wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird anschließend bei 85°C / 10⁻⁴ mbar sublimiert.

Ausbeute 3.66 g (88%)

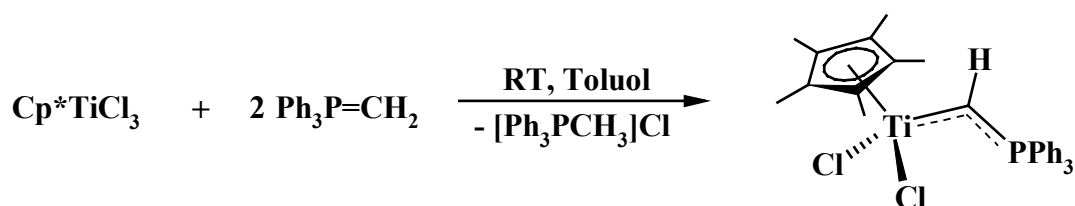
Weißer kristalliner Feststoff

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.29 (s, 108H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.8 (s, Si(CH₃)₃) ppm.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung von [(η⁵-C₅Me₅)Ti(CHPPh₃)Cl₂] 1



Zu einer Suspension von 0.400 g (1.38 mmol) $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ in 15 ml Toluol werden bei -78°C 0.764 g (2.76 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 10 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 12h lang gerührt, wobei die Farbe der Mischung nach dunkelbraun wechselt und ein brauner Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird vom Niederschlag des Salzes durch Zentrifugieren und Abdekantieren abgetrennt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Toluol-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.37 g (74%)

Dunkelbrauner mikrokristalliner Feststoff (Schmp. 167°C)

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{PTi}$ (530.36)	Ber. C	65.90	H	5.92
	Gef. C	65.79	H	5.89

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.19 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 7.06 (m, 9H, Ph- CH_{ortho} , Ph- CH_{para}), 7.67 (m, 6H, Ph- CH_{meta}), 9.11 (d, $^2J_{\text{P-H}}$ = 7.7 Hz, 1H, TiCHP) ppm.

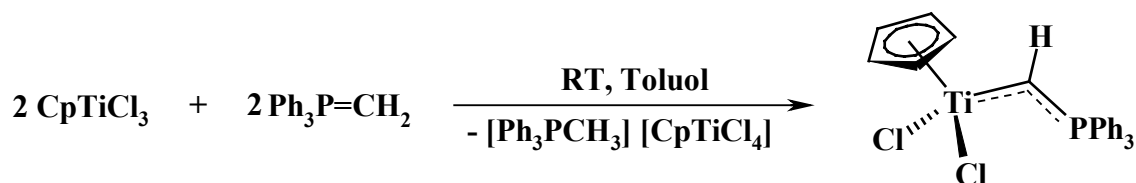
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.1 MHz, C_6D_6): δ = 13.6 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 125.5 (s, C_5Me_5), 125.9 (s, Ph- C_{ipso}), 128.7 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ = 11.7 Hz, Ph- C_{meta}), 131.8 (d, $^4J_{\text{P-C}}$ = 2.8 Hz, Ph- C_{para}), 133.9 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ = 9.4 Hz, Ph- C_{ortho}), 193.8 (d, $^1J_{\text{P-C}}$ = 12.2 Hz, TiCHP) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 17.7 (s, TiCHP) ppm.

EI-MS m/z = 565 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 85%), 529 (M^+ , 11%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1437 s, 1309 w, 1182 w, 1098 s, 1013 s, 911 s, 793 s, 774 m, 754 m, 745 m, 694 s, 602 w, 559 m, 515 s, 438 m cm^{-1} .

2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}_2]$ 2



Zu einer Suspension von 2.00 g (9.12 mmol) $[\text{CpTiCl}_3]$ in 20 ml Toluol werden bei -78°C 2.52 g (9.12 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 20 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 12h lang gerührt, wobei die Farbe der Mischung nach dunkelbraun wechselt und ein dunkler Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird vom Niederschlag des Salzes durch Zentrifugieren und Abdekantieren abgetrennt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Toluol-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.47 g (23%)

Dunkelbrauner mikrokristalliner Feststoff (Schmp. 140°C)

C₂₄H₂₁Cl₂P₂Ti (459.21)	Ber. C	62.77	H	4.61
	Gef. C	62.14	H	4.68

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.16 (s, 5H, C₅H₅), 7.02 (m, 9H, Ph-CH_{ortho}, Ph-CH_{para}), 7.40 (m, 6H, Ph-CH_{meta}), 10.93 (d, ²J_{P-H} = 6.3 Hz, 1H, TiCHP) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 114.3 (s, C₅H₅), 125.6 (s, Ph-C_{ipso}), 129.0 (d, ³J_{P-C} = 12.1 Hz, Ph-C_{meta}), 132.3 (d, ³J_{P-C} = 2.3 Hz, Ph-C_{para}), 133.5 (d, ²J_{P-C} = 9.9 Hz, Ph-C_{ortho}), 191.2 (d, ¹J_{P-C} = 39.9 Hz, TiCHP) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 8.5 (s, TiCHP) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1495 m, 1339 w, 1314 m, 1186 m, 1157 m, 1103 vs, 1094 s, 1080 s, 1065 vs, 1020 s, 997 m, 901 s br, 824 m, 814 vs, 745 s, 695 s, 617 w, 554 m, 521 vs br, 482 m, 469 m, 448 m, 438 m, 424 m, 413 m, 405 m cm⁻¹.

3. Versuch zur Darstellung von [(η⁵-C₅Me₅)Ti{C(CH₃)PPh₃}Cl₂]

Zu einer Suspension von 0.100 g (0.35 mmol) [Cp*TiCl₃] in 10 ml Toluol wurden bei -78°C 0.200 g (0.69 mmol) Ph₃P=CHMe in 10 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12h lang gerührt, wobei die Farbe der Mischung nach braunrot wechselt und ein dunkler Niederschlag ausfiel. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung stellte sich heraus, dass die Reaktion stattgefunden hat (³¹P-NMR Spektroskopie: freies Ylid 15.8 ppm, die Reaktionslösung 17.1 ppm). Alle Versuche, den gewünschten Komplex zu isolieren, waren jedoch erfolglos. Nach dem Lösungsmittel Wechsel (Toluol-Pentan) wurde ein brauner Feststoff isoliert, dessen ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung mehrere Signale im Bereich von 0 bis 20 ppm ergab.

4. Versuch zur Darstellung von [(η⁵-C₅Me₅)Ti{C(Ph)PPh₃}Cl₂]

Zu einer Suspension von 0.100 g (0.35 mmol) [Cp*TiCl₃] in 10 ml Toluol wurden bei -78°C 0.244 g (0.69 mmol) Ph₃P=CHPh in 10 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12h lang gerührt. Die ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle wies eindeutig darauf hin, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Nach weiteren 12h bei 60°C hat auch keine Reaktion stattgefunden (δ_P = 9.2).

5. Versuch zur Darstellung von $[\text{Ti}(\text{CHPPh}_3)_2(\text{NMe}_2)_2]$

a) ausgehend von $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$

Zu einer Lösung von 0.162 g (0.72 mmol) $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ in 10 ml Toluol wurden bei RT 0.399 g (1.44 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 10 ml Toluol gegeben. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigte nach 12-stündigem Rühren bei 105°C keine Änderungen im Phosphorspektrum, was darauf hinweist, dass keine Reaktion stattgefunden hat.

b) ausgehend von $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2]$

Zu einer Lösung von 0.100 g (0.48 mmol) $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2]$ in 10 ml Toluol wurden bei RT 0.534 g (1.93 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 10 ml Toluol gegeben. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle nach 3-stündigem Rühren bei 60°C zeigte keine Änderungen im Phosphorspektrum.

6. Versuch zur Darstellung von $[\text{Ti}(\text{CHPPh}_3)(\text{NMe}_2)_3]$

a) ausgehend von $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$

Analog zum Punkt **5a** aus 0.240 g (1.07 mmol) $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ und 0.296 g (1.07 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 20 ml Toluol. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigte nach 72-stündigem Rühren bei 105°C keine Änderungen im Spektrum.

b) ausgehend von $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}]$

Analog zum Punkt **5b** aus 0.100 g (0.46 mmol) $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}]$ und 0.256 g (0.93 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 20 ml Toluol. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigte nach 72-stündigem Rühren bei 60°C keine Änderungen im Spektrum.

7. Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CHPPh}_3)(\text{CH}_3)_2]$

Zu einer Lösung von 0.100 g (0.63 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiMe}_3]$ in 10 ml Toluol wurden bei -78°C 0.175 g (0.63 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 10 ml Toluol gegeben. Es wurde langsam auf RT erwärmt. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigte keine Veränderungen im Spektrum. Nach 3-stündigem Rühren bei 60°C war das freie Ylid immer noch der Hauptbestandteil, daneben waren auch Spuren von Zersetzungsprodukten zu sehen.

8. Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CHPPh}_3)_2(\text{CH}_3)]$

Analog zum Punkt 7 aus 0.100 g (0.63 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiMe}_3]$ und 0.350 g (1.26 mmol) $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$ in 20 ml Toluol. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle nach 3-stündigem Rühren bei 60°C zeigte keine Veränderungen im Spektrum.

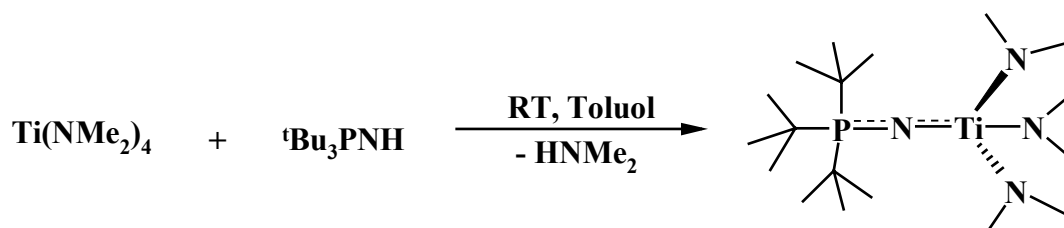
9. Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CHPPh}_3)_3]$

Analog zum Punkt 7 aus 0.100 g (0.63 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiMe}_3]$ und 0.524 g (1.90 mmol) $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$ in 20 ml Toluol. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle nach 3-stündigem Rühren bei 60°C zeigte keine Veränderungen im Spektrum.

10. Versuch zur Darstellung von $\text{'Bu}_3\text{PNNa}$

Ein Gemenge aus 2.00 g (9.20 mmol) $\text{'Bu}_3\text{PNH}$ ($\delta_{\text{P}} = 56.7$, C_6D_6) und 0.38 g (9.75 mmol) NaNH_2 wurde mit 30 ml Toluol versetzt und bei 105°C für 12h gerührt. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle ergab ein Hauptsignal bei 81.5 ppm, was einer P(III)-Spezies entspricht^[148]. Die Umsetzung bei tieferen Temperaturen führte zu keiner Reaktion.

11. Darstellung von $[\text{Ti}(\text{NP}'\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_3]$ 3



Zu einer Lösung von 1.398 g (6.23 mmol) $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ in 15 ml Toluol werden bei -78°C 1.355 g (6.23 mmol) $\text{'Bu}_3\text{PNH}$ in 15 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 12h gerührt. Das Lösungsmittel wird komplett abgedampft und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 2.322 g (94%)

Hell gelber kristalliner Feststoff (Schmp. 160°C)

C₁₈H₄₅N₄PTi (396.46)	Ber.	C	54.53	N	14.13	H	11.44
	Gef.	C	53.25	N	13.15	H	11.35

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.26 (d, ³J_{P-H} = 12.5 Hz, 27H, PC(CH₃)₃), 3.41 (s, 18H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 29.5 (s, C(CH₃)₃), 39.9 (d, ¹J_{P-C} = 47.4 Hz, PCMe₃), 46.3 (s, N(CH₃)₂) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 30.5 (s, TiNP) ppm.

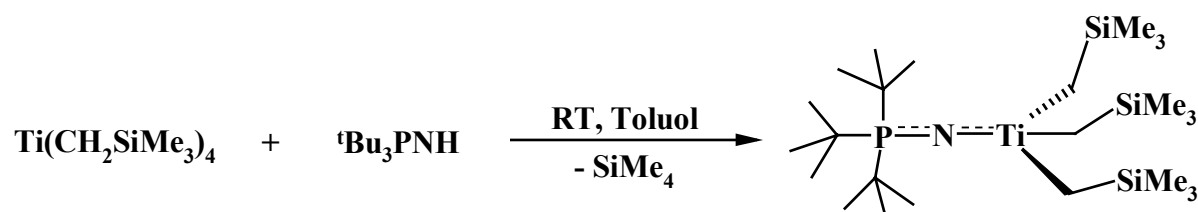
EI-MS: m/z = 396 (M⁺, 13%), 352 (M⁺ - NMe₂, 21%).

EI-MS (Hochauflösung): 396.2881 (62%), berechnet 396.2861

FD-MS (Toluol): kein Molpeak, 438 (2%), 39 (100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1416 m, 1246 m, 1200 s, 1157 (ν_{asym}(Ti-N-P)) s, 951 s, 804 s, 723 w, 621 m, 581 m, 565 (ν_{sym}(Ti-N-P)) m, 542 w, 532 w, 521 w, 498 m, 475 w, 438 m, 428 m, 417 s, 405 s cm⁻¹.

12. Darstellung von [Ti(NP^tBu₃)(CH₂SiMe₃)₃] **4**



Zu einer Lösung von 0.322 g (0.81 mmol) [Ti(CH₂SiMe₃)₄] in 5 ml Toluol werden bei RT 0.176 g (0.81 mmol) ^tBu₃PNH in 10 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4h bei RT gerührt, das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile in Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.332 g (78%).

Weißer kristalliner Feststoff (Schmp. 99°C)

C₂₄H₆₀NPSi₃Ti (525.88)	Ber.	C	54.82	N	2.66	H	11.50
	Gef.	C	54.23	N	3.06	H	11.78

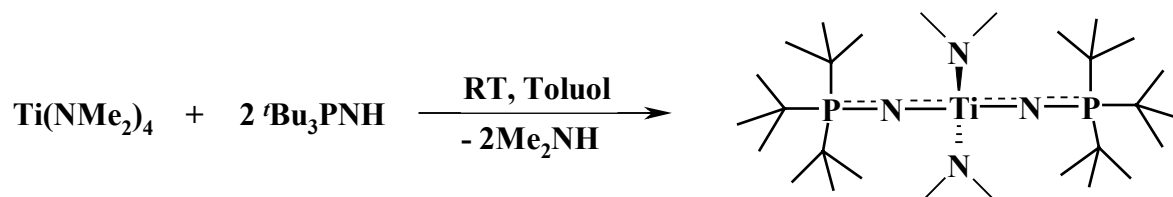
¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.38 (s, 27H, Si(CH₃)₃), 1.23 (d, ³J_{P-H} = 13.0 Hz, 27H, PC(CH₃)₃), 1.58 (s, 6H, Ti-CH₂-Si) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 3.2 (s, Si(CH₃)₃), 29.7 (s, C(CH₃)₃), 41.2 (d, ¹J_{P-C} = 46.2 Hz, PCMe₃), 71.4 (s, Ti-CH₂-Si) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.2$ (s, $\text{TiN}\underline{\text{P}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1917$ w, 1846 w, 1784 w, 1483 s, 1404 m, 1389 s, 1370 s, 1290 m, 1252 s, 1242 vs, 1198 vs, 1150 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Ti-N-P})$) vs, 883 vs, 847 vs, 743 vs, 700 vs, 677 s, 623 s, 496 ($\nu_{\text{sym}}(\text{Ti-N-P})$) s, 448 m, 411 m cm^{-1} .

13. Darstellung von $[\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NMe}_2)_2]$ **5**



Zu einer Lösung von 0.451 g (2.01 mmol) $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ in 10 ml Toluol werden bei -78°C 0.875 g (4.03 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ in 10 ml Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12h gerührt. Das Lösungsmittel wird komplett abgedampft und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 1.052 g (92%)

Gelber kristalliner Feststoff (Schmp. 173°C)

$\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{P}_2\text{Ti}$ (568.71)	Ber.	C	59.14	N	9.85	H	11.70
	Gef.	C	58.73	N	9.29	H	11.34

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.39$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 12.3$ Hz, 54H, $\text{PC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.56 (s, 12H, $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.9$ (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 40.2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 47.4$ Hz, $\text{P}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 48.1 (s, $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ppm.

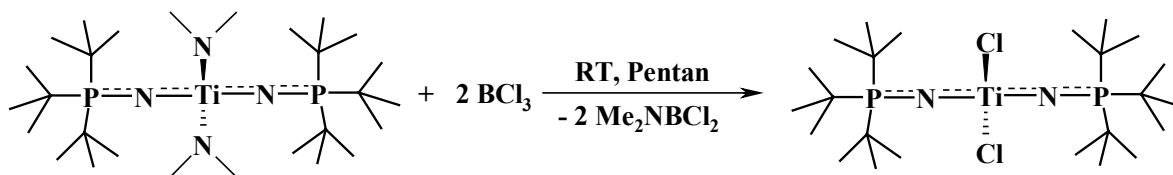
^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.6$ (s, $\text{TiN}\underline{\text{P}}$) ppm.

FD-MS (Toluol): kein Molpeak, 218 (4%), 39 (100%).

ESI (Pos.) (Toluol): kein Molpeak, 605 (1%), 219 (100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2801$ s, 2751 s, 1483 s, 1414 m, 1398 m, 1366 s, 1242 s, 1208 vs, 1194 vs, 1171 vs, 1155 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Ti-N-P})$) vs, 1103 vs br, 1057 s, 1019 s, 955 vs, 804 vs, 723 m, 637 m, 619 s, 567 ($\nu_{\text{sym}}(\text{Ti-N-P})$) s, 527 m, 494 s, 459 w, 449 w, 434 m, 426 m, 407 s, 401 s cm^{-1} .

14. Umsetzung von **5** mit BCl_3



Zu einer Lösung von 0.2 g (0.35 mmol) **5** in 15 ml Pentan werden bei RT 0.7 ml (1 M, 0.35 mmol) BCl_3 -Lösung in Heptan gegeben. Es fällt sofort ein weißer schwerer Niederschlag. Dieser wird nach 30 min durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.187 g (97%)

Weißer Feststoff

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.32$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 13.0$ Hz, 54H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.7$ (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 41.3 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 46.6$ Hz, $\text{P}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$) ppm.

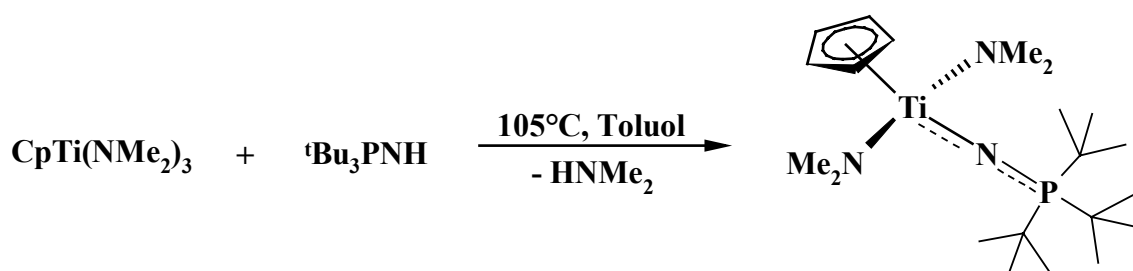
^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.2$ (s, $\text{TiN}\underline{\text{P}}$) ppm.

Literatur ^[12]:

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.36$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 13.1$ Hz, 54H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.2$ (s, $\text{TiN}\underline{\text{P}}$) ppm.

15. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_2]$ **6**



Zu einer Lösung von 0.248 g (1.01 mmol) $[\text{CpTi}(\text{NMe}_2)_3]$ in 10 ml Toluol werden bei RT 0.220 g (1.01 mmol) ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ in 10 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird 14h bei 105°C gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.240 g (57%)

Oranger kristalliner Feststoff (Schmp. 214°C)

C₂₁H₄₄N₃PTi (417.48)	Ber.	C	60.42	N	10.07	H	10.62
	Gef.	C	59.79	N	9.77	H	10.43

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.23 (d, ³J_{P-H} = 12.5 Hz, 27H, PC(CH₃)₃), 3.28 (s, 12H, N(CH₃)₂), 6.18 (s, 5H, C₅H₅) ppm.

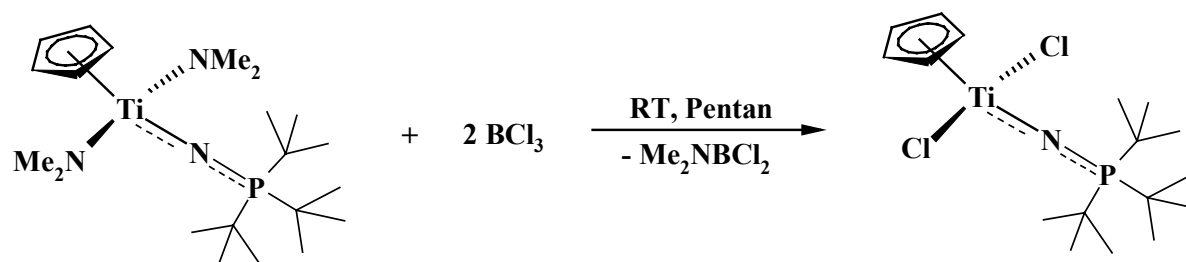
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 29.7 (s, C(CH₃)₃), 40.6 (d, ¹J_{P-C} = 46.9 Hz, PCMe₃), 50.5 (s, N(CH₃)₂), 109.7 (s, C₅H₅) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 29.5 (s, TiNP) ppm.

EI-MS: m/z = 417 (M⁺, 4%), 372 (M⁺ - NMe₂-H, 19%), 371 (M⁺ - NMe₂-2H, 36%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2801 s, 2753 s, 2737 s, 1483 m, 1418 w, 1408 w, 1400 w, 1389 m, 1366 m, 1235 m, 1192 s, 1134 (ν_{asym}(Ti-N-P)) vs br, 1076 s, 1053 s, 947 vs, 847 w, 795 s, 783 vs, 723 w, 619 m, 546 (ν_{sym}(Ti-N-P)) m br, 496 m, 430 w, 403 m cm⁻¹.

16. Umsetzung von 6 mit BCl₃



Analog zum Punkt **14** unter Verwendung von 0.100 g (0.24 mmol) **6** in 20 ml Pentan und 0.25 ml (1 M, 0.24 mmol) BCl₃-Lösung in Heptan.

Ausbeute 0.096 g (98%)

Gelber Feststoff

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.14 (d, ³J_{P-H}=13.8 Hz, 27H, C(CH₃)₃), 6.48 (s, 5H, C₅H₅) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 29.4 (s, C(CH₃)₃), 40.6 (d, ¹J_{P-C} = 44.5 Hz, PCMe₃), 115.0 (s, C₅H₅) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 46.3 (s, TiNP) ppm.

Literatur ^[13]:

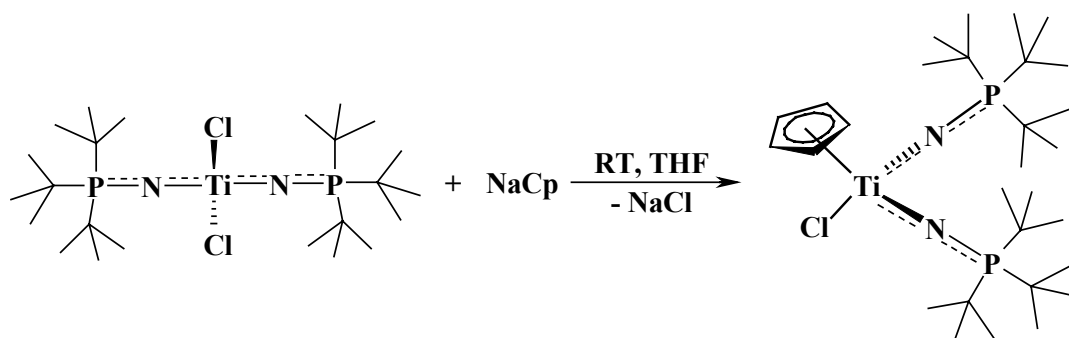
¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.12 (d, ³J_{P-H}=13.2 Hz, 27H, C(CH₃)₃), 6.64 (s, 5H, C₅H₅) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.2$ (s, $\text{TiN}\underline{P}$) ppm.

17. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ 7

Kristalle von 7 wurden als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 1.10 g (4.49 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ (NMR-spektroskopisch rein) und 0.98 g (4.49 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ bei 95°C in Toluol (12h) erhalten. Das Produkt wurde nicht spektroskopisch charakterisiert.

18. Darstellung von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2\text{Cl}]$ 8



Ein Gemenge aus 0.200 g (0.36 mmol) $[(^t\text{Bu}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2]$ und 0.077 g ($k=1.2$, 0.72 mmol) $[\text{NaCp}(\text{THF})]$ wird mit 15 ml THF versetzt, wobei die Reaktionsmischung sich orange verfärbt. Es wird 12 h bei RT gerührt, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum komplett entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit 25 ml Pentan extrahiert. Die Lösung wird auf ca. 2 ml eingengt und das Produkt bei -30°C kristallisiert.

Ausbeute 0.130 g (59 %)

Gelb-oranger Feststoff (Zersetzungspunkt 155°C)

$\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{Ti}$ (581.11)	Ber.	C	59.64	N	4.82	H	10.23
	Gef.	C	59.54	N	4.52	H	10.02

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 12.6$ Hz, 54H, $\text{PC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 6.57 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$) ppm.

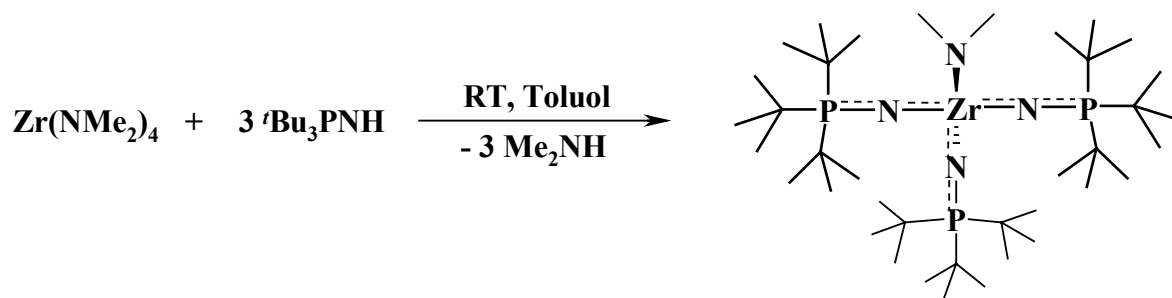
^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.3$ (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 41.4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 46.9$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 111.3 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.2$ (s, $\text{TiN}\underline{P}$) ppm.

EI-MS $m/z = 515$ ($\text{M}^+ - \text{Cp}$, 48%), 364 ($\text{M}^+ - \text{NP}^t\text{Bu}_3$, 100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2996 m, 1669 w, 1483 vs, 1402 m, 1389 s, 1366 s, 1200 vs, 1163 vs, 1074 vs br ($\nu(\text{Ti-N-P})_{\text{asym}}$), 1018 vs, 936 m, 845 w, 806 s, 783 vs, 741 w, 696 w, 621 vs, 498 s, 463 w, 432 m cm^{-1} .

19. Darstellung von $[\text{Zr}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NMe}_2)]$ **9**



Zu einer Lösung von 0.200 g (0.75 mmol) $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ in 10 ml Toluol werden bei -78°C 0.487 g (2.24 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ in 10 ml Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12h gerührt. Das Lösungsmittel wird komplett abgedampft und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.504 g (86%)

Weißer kristalliner Feststoff (Schmp. 262°C)

C₃₈H₈₇N₄P₃Zr (784.29)	Ber.	C	58.20	N	7.14	H	11.18
	Gef.	C	57.77	N	6.86	H	11.07

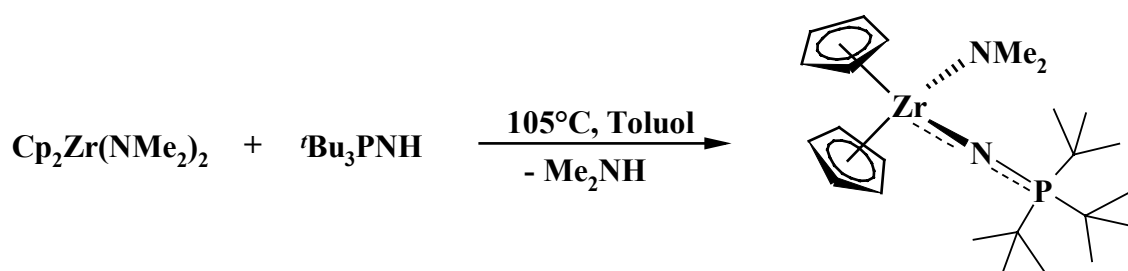
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.45 (d, $^3J_{\text{P-H}}$ = 12.0 Hz, 81H, $\text{PC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.55 (s, 6H, $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 30.4 (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 40.2 (d, $^1J_{\text{P-C}}$ = 47.4 Hz, $\text{PC}\underline{\text{Me}}_3$), 46.9 (s, $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): δ = 26.7 (s, $\text{TiN}\underline{\text{P}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2803 s, 2745 vs, 1456 vs, 1398 vs, 1364 vs, 1219 vs, 1194 vs, 1152 vs, 1121 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Zr-N-P})$) vs br, 1067 vs, 1018 s, 945 vs, 851 w, 806 vs, 723 m, 619 vs, 534 m, 517 s, 498 vs, 451 m, 432 m, 417 w cm^{-1} .

20. Darstellung von $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)]$ 10



Ein Gemenge aus 0.100 g (0.32 mmol) $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ und 0.140 g (0.64 mmol) ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ wird auf -60°C abgekühlt und mit 10 ml vorgekühltem Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei 105°C 36h gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand aus Toluol-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.120 g (78%)

Weißer Feststoff (Schmp. 271°C , unter Zersetzung)

$\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{PZr}$ (481.82)	Ber.	C	59.83	N	5.81	H	9.00
	Gef.	C	58.68	N	4.83	H	8.95

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 12.3$ Hz, 27H, $\text{PC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.04 (s, 6H, $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 6.17 (s, 10H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.5$ (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 40.2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 47.6$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), 50.6 (s, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 109.7 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.4$ (s, $\text{TiN}\underline{\text{P}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2801$ w, 2737 m, 1420 w, 1400 w, 1366 m, 1231 m, 1190 m, 1101 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Zr-N-P})$) vs br, 1017 vs, 949 s, 777 s, 723 m, 617 m, 496 m, 403 m cm^{-1} .

21. Darstellung von $[{}^t\text{Bu}_3\text{PNH}_2]\text{N}_3$ 11



Zu einer Lösung von 0.301 g (1.39 mmol) ${}^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ in 10 ml MeOH werden bei RT 0.160 g (1.39 mmol) Me_3SiN_3 zugegeben. Es wird 12h bei 60°C gerührt, danach bis zur Trockene eingengt, mit 20 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.355 g (98%).

Weißes Pulver (Schmp. 279°C)

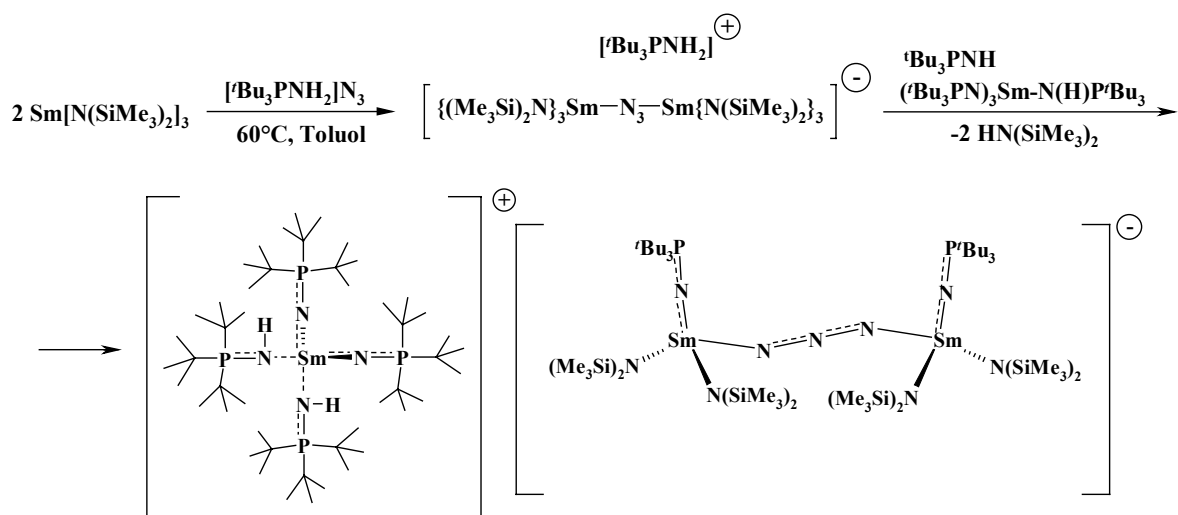
C₁₂H₂₉N₄P (260.37)	Ber.	C	55.36	N	21.52	H	11.23
	Gef.	C	54.87	N	21.05	H	11.36

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃OD): δ = 1.42 (d, ³J_{H-P}=14.3 Hz, 27H, P(C(H)₃)₃) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₃OD): δ = 74.6 (s, 1P, N^{P'}Bu₃) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3170 (ν(NH)) m br, 2018 (ν_{asym}(N₃)) vs br, 1591 m br, 1485 s, 1414 m, 1402 s, 1323 w, 1198 m, 1182 m, 1098 w br, 1030 m, 955 (ν(P=N)) m, 934 m, 810 m, 772 w br, 631 m, 490 w, 480 m, 401 m cm⁻¹.

22. Darstellung von [Sm(NP^{P'}Bu₃)₂(HNP^{P'}Bu₃)₂]⁺ [{Sm{N(SiMe₃)₂}₂(NP^{P'}Bu₃)₂(μ-N₃)]⁻ **12**



Ein Gemenge von 0.124 g (0.197 mmol) [Sm{N(SiMe₃)₂}₃] und 0.026 g (0.098 mmol) [tBu₃PNH₂]₃N₃ wird mit 10 ml Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei 60°C 2 h gerührt, wobei eine gelbliche Lösung entsteht. Zu dieser Lösung werden bei RT 0.021 g (0.098 mmol) tBu₃PNH und 0.100 g (0.098 mmol) **15** in 10 ml Toluol zugegeben. Es wird bei 60°C weitere 12 h gerührt, anschließend werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Das Produkt ist sehr gut löslich in Toluol und lässt sich aus diesem Lösungsmittel bei -30°C kaum kristallisieren.

Ausbeute 0.186 g (78%).

Gelbliches Pulver (Zersetzungspunkt 195°C)

C₉₆H₂₃₆N₁₃P₆Si₈Sm₃ (2434.62)	Ber.	C	47.36	N	7.48	H	9.77
	Gef.	C	42.30	N	5.97	H	9.87

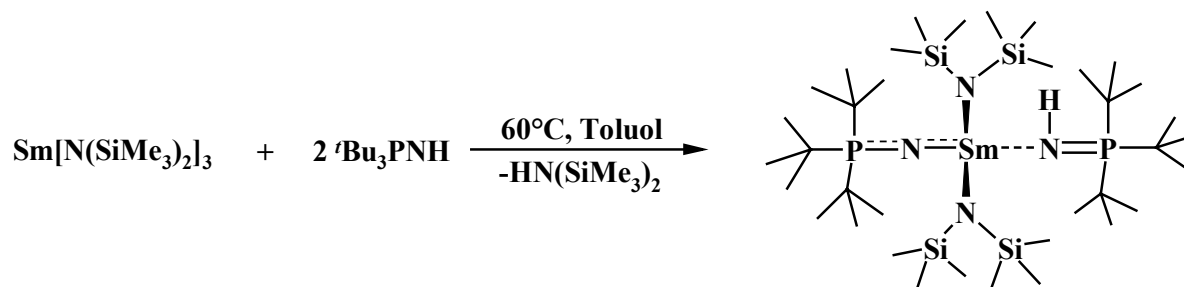
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28$ (s, 72H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 2.00 (br s, 108H, $\text{NP}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$ im Kation), 3.21 (s, 54H, $\text{NP}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$ im Anion) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.4$ (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.6 (br s, $\text{NP}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_3$ im Kation), 33.2 (s, $\text{NP}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_3$ im Anion) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.4$ (br s, 2P, $\text{NP}'\text{Bu}_3$ im Kation), 2.5 (br s, 2P, $\text{NP}'\text{Bu}_3$ im Anion), 49.8 (br s, 2P, $\text{NH}=\underline{\text{P}}'\text{Bu}_3$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2989$ ($\nu(\text{NH})$) m, 2128 ($\nu_{\text{asym}}(\text{N}_3)$) s br, 2054 s br, 1181 s, 1101 ($\nu(\text{PN})$) s br, 1065 ($\nu(\text{PN})$) vs, 932 ($\nu(\text{PN})$) vs, 841 vs, 806 vs, 723 m, 687 w, 615 s br, 517 w, 494 m, 448 w, 417 m, 407 s cm^{-1} .

23. Darstellung von $[\text{Sm}(\text{NP}'\text{Bu}_3)(\text{NHP}'\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ 13



Zu einer Lösung von 0.500 g (0.8 mmol) $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in 10 ml Toluol werden bei -60°C 0.344 g (1.6 mmol) $\text{t-Bu}_3\text{PNH}$ in 10 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.46 g (64%)

Weißer kristalliner Feststoff (Schmp. 167°C , unter Zersetzung)

$\text{C}_{36}\text{H}_{91}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4\text{Sm}$ (904.80)	Ber.	C	47.79	N	6.19	H	10.14
	Gef.	C	47.27	N	6.21	H	10.08

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, d^8 -Toluol): $\delta = 0.23$ (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 2.59 (br s, 54H, $\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$), 3.62 (br s, 1H, NH) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, d^8 -Toluol, 173K): $\delta = 0.13$ (br s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 2.96 (v br s, 54H, $\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, d^8 -Toluol, 330K): $\delta = 0.28$ (br s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 2.57 (br s, 54H, $\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.6$ (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 28.8 (s, $\text{NP}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$), 37.7 (s, $\text{HN}=\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$), 37.2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 35.8$ Hz, $\text{NP}(\underline{\text{CMe}}_3)_3$), 40.3 (s, $\text{HNP}(\underline{\text{CMe}}_3)_3$) ppm.

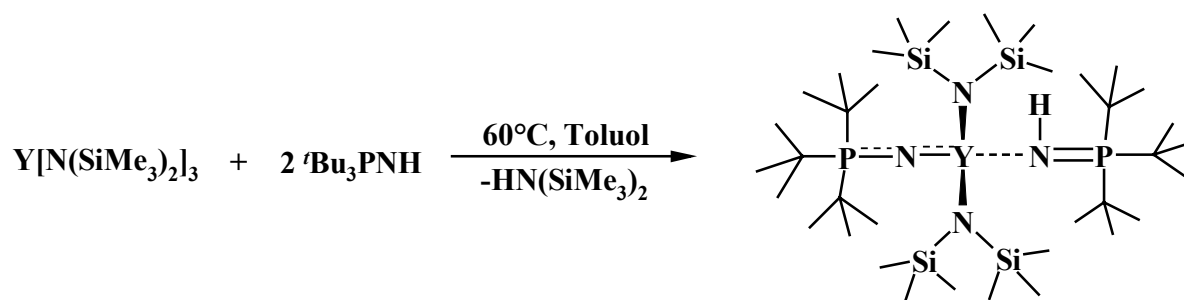
^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.1$ (br s, 1P, SmNP), 62.5 (br s, 1P, $\text{SmNH}=\underline{\text{P}}$) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, d^8 -Toluol, 173K): $\delta = 55.2$ (v br s, 1P, SmNP), 75.1 (br s, 1P, $\text{SmNH}=\underline{\text{P}}$) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, d^8 -Toluol, 330K): $\delta = -10.0$ (br s, 1P, SmNP), 58.3 (br s, 1P, $\text{SmNH}=\underline{\text{P}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2296$ ($\nu(\text{NH})$) m, 1243 s, 1186 m, 1123 ($\nu(\text{N}=\text{P})$) vs, 1099 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Sm-N-P})$) s, 994 vs, 967 s, 874 s, 825 vs, 752 m, 664 s, 612 s, 498 s cm^{-1} .

24. Darstellung von $[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **14**



Analog **13** aus 0.300 g (0.53 mmol) $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und 0.229 g (1.05 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{PNH}$ in 15 ml Toluol. Das Produkt lässt sich sehr gut aus Pentan umkristallisieren.

Ausbeute 0.353 g (79%)

Weißer kristalliner Feststoff (Zersetzungspunkt 150°C)

$\text{C}_{36}\text{H}_{91}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4\text{Y}$ (843.35)	Ber.	C	51.27	N	6.64	H	10.88
	Gef.	C	50.92	N	6.76	H	10.91

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.29$ (s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.39 (br s, 54H, $\text{NP}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$) ppm.

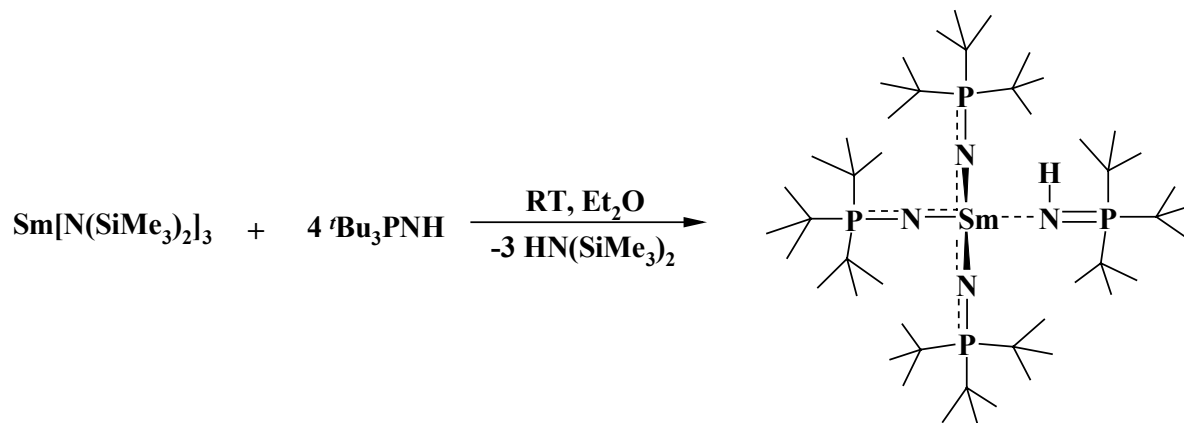
^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.3$ (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 29.9 (s, $\text{NP}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$), 31.1 (s, $\text{HN}=\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$), 39.2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 44.8$ Hz, $\text{NH}=\text{P}(\underline{\text{CMe}}_3)_3$), 40.9 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 45.6$ Hz, $\text{NP}(\underline{\text{CMe}}_3)_3$) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.9$ (s, 1P, YNP), 71.2 (s, 1P, $\text{YNH}=\underline{\text{P}}$) ppm.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.7$ (d, $^2J_{\text{Y-P}}=43.1$ Hz, 1P, YNP), 69.0 (d, $^2J_{\text{Y-P}}=10.4$ Hz, 1P, $\text{YNH}=\underline{\text{P}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2992 (v(NH)) m, 1485 s, 1397 m, 1366 m, 1246 vs, 1188 (v(N=P)) m, 1134 (v_{asym}(Sm-N-P)) vs, 1115 vs, 1074 vs, 966 vs br, 870 vs, 828 vs br, 774 s, 754 s, 698 m, 664 w, 611 s, 500 m cm⁻¹.

25. Darstellung von [Sm(NP^tBu₃)₃(NHP^tBu₃)] **15**



Ein Gemenge aus 0.300 g (0.48 mmol) [Sm{N(SiMe₃)₂}₃] und 0.413 g (1.9 mmol) ^tBu₃PNH wird mit 20 ml Et₂O versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 4h gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

In Toluol als Lösungsmittel wird lediglich **13** (bis 60°C) und **17** (über 80°C) gebildet.

Ausbeute 0.45 g (92%)

Weißes kristallines Pulver (Schmp. 177°C)

C₄₈H₁₀₉N₄P₄Sm (1016.68)	Ber.	C	56.71	N	5.51	H	10.81
	Gef.	C	56.37	N	5.55	H	10.94

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.00 (br s, 108H, P(C(H)₃)₃) ppm.

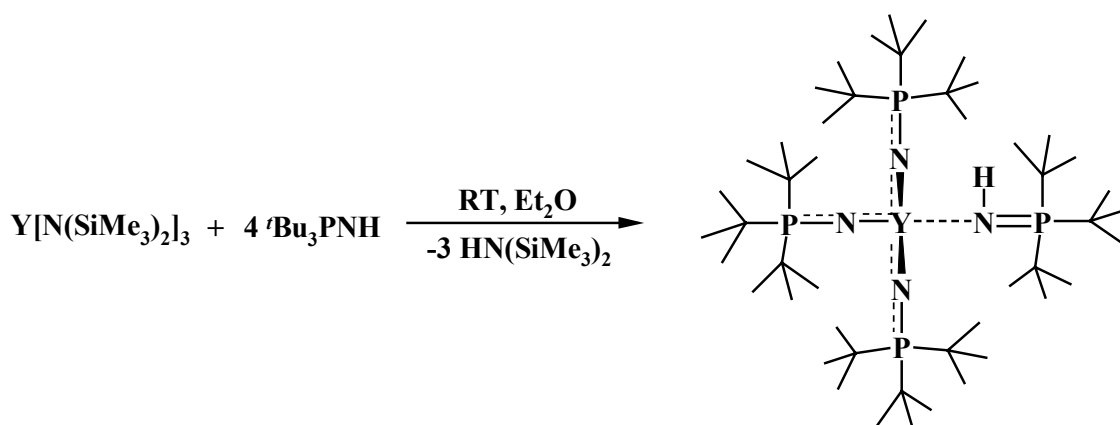
¹H-NMR (500.1 MHz, d⁸-Toluol, 180K): δ = 2.17 (br s, 108H, P(C(H)₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 26.5 (d, ¹J_{P-C}=167.9 Hz, NP(CMe₃)₃), 29.6 (s, NH=P(C(CH₃)₃)₃), 31.7 (br s, NP(C(CH₃)₃)₃), 39.6 (s, NH=P(CMe₃)₃) ppm.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.4 (br s, 3P, NP^tBu₃), 49.9 (br s, 1P, NH=P^tBu₃) ppm.

³¹P-NMR (202.5 MHz, d⁸-Toluol, 180K): δ = 53.2 (s, 1P, NH=P^tBu₃), 62.4 (br s, 3P, NP^tBu₃) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2999 s br (v(NH)), 1481 s, 1394 m, 1350 m, 1308 w, 1188 s, 1125 vs br (v_{asym}(Sm-N-P), v(N=P)), 995 s, 929 m, 804 s, 610 s (v_{sym}(Sm-N-P)), 519 w, 496 s cm⁻¹.

26. Darstellung von $[Y(NP^tBu_3)_3(NHP^tBu_3)]$ **16**

Analog **15** aus 0.200 g (0.35 mmol) $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ und 0.305 g (1.40 mmol) tBu_3PNH in 15 ml Toluol. Das Produkt lässt sich sehr gut aus Pentan umkristallisieren. Beim Erhitzen in der Lösung über 80°C verwandelt sich in **18**.

Ausbeute 0.314 g (94%)

Weißes kristallines Pulver (Schmp. 184°C)

C₄₈H₁₀₉N₄P₄Y (955.23)	Ber.	C	60.36	N	5.87	H	11.50
	Gef.	C	59.87	N	5.95	H	11.52

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.48 (br s, 108H, NP(CH₃)₃) ppm.

¹H-NMR (400.1 MHz, d⁸-Toluol, 373K): δ = 1.37 (d, ³J_{P-H}=11.6 Hz, 108H, NP(C(CH₃)₃)₃) ppm.

¹H-NMR (400.1 MHz, d⁸-Toluol, 300K): δ = 1.40 (br d, ³J_{P-H}=9.8 Hz, 108H, NP(C(CH₃)₃)₃) ppm.

¹H-NMR (400.1 MHz, d⁸-Toluol, 233K): δ = 1.18 (br d, ³J_{P-H}=10.5 Hz, 27H, NH=P(C(CH₃)₃)₃), 1.52 (d, ³J_{P-H}=11.2 Hz, 81H, NP(C(CH₃)₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 29.6 (s, NH=P(C(CH₃)₃)₃), 30.7 (br s, NP(C(CH₃)₃)₃), 39.3 (d, ¹J_{C-P}=46.2 Hz, NHP(CMe₃)₃), 40.3 (br d, ¹J_{C-P}=35.2 Hz, NP(CMe₃)₃) ppm.

³¹P-NMR (161.9 MHz, C₆D₆): δ = 16.7 (br s, 3P, NP^tBu₃), 67.1 (br s, 1P, NH=P^tBu₃) ppm.

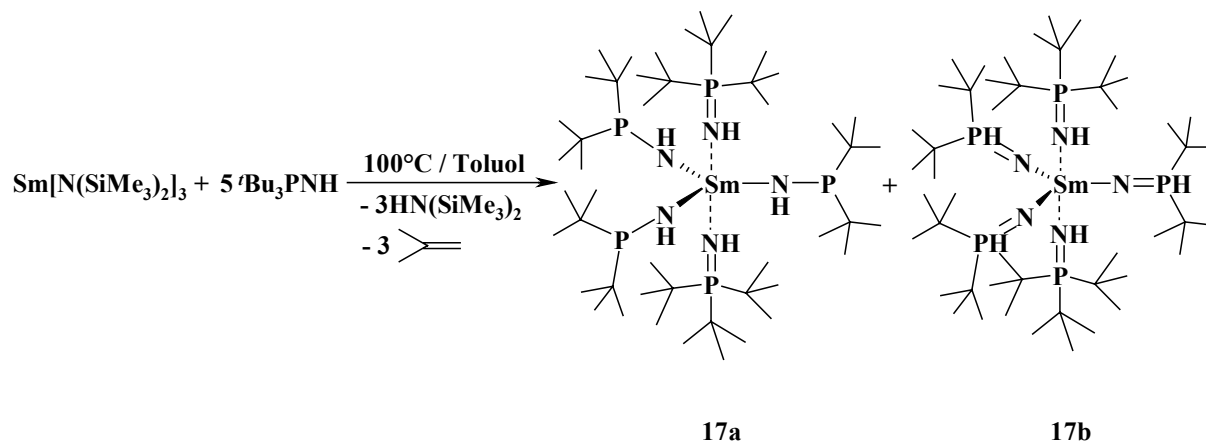
³¹P-NMR (161.9 MHz, d⁸-Toluol, 373K): δ = 21.9 (br s, 3P, NP^tBu₃), 70.8 (br s, 1P, NH=P^tBu₃) ppm.

³¹P-NMR (161.9 MHz, d⁸-Toluol, 300K): δ = 16.9 (br s, 3P, NP^tBu₃), 67.1 (br s, 1P, NH=P^tBu₃) ppm.

³¹P-NMR (161.9 MHz, d⁸-Toluol, 233K): δ = 15.1 (s, 3P, NP^tBu₃), 65.7 (s, 1P, NH=P^tBu₃) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3001 ($\nu(\text{NH})$) s br, 1189 m, 1137 ($\nu(\text{N}=\text{P})$) vs, 1096 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Y}-\text{N}-\text{P})$) s, 1067 s, 1018 vs br, 931 w, 863 w, 803 vs, 610 ($\nu_{\text{sym}}(\text{Y}-\text{N}-\text{P})$) s, 432 vs cm^{-1} .

27. Darstellung von $[\text{Sm}(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$ **17**



Zu einer Lösung von 0.300 g (0.48 mmol) $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in 10 ml Toluol werden bei -70°C 0.546 g (2.38 mmol) $t\text{-Bu}_3\text{PNH}$ in 10 ml Toluol zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei 90°C für 12h gerührt. Toluol wird komplett abgedampft und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.45 g (87%)

Weißes Pulver (Schmp. 125°C)

C₄₈H₁₁₃N₅P₅Sm (1065.69)	Ber.	C	54.10	N	6.57	H	10.69
	Gef.	C	54.74	N	6.35	H	10.81

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.03 (d, $^3J_{\text{P-H}}$ = 11.2 Hz, 54H, $\text{NP}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$), 1.78 (br s, 54H, $\text{NHP}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_2$), 2.25 (s, 3H, $\text{SmNH}-\text{P}^t\text{Bu}_2$), 5.20 (s, 2H, $\text{SmNH}=\text{P}^t\text{Bu}_3$) ppm. PH nicht detektierbar.

^1H -NMR (500.1 MHz, $\text{d}^8\text{-Toluol}$, 193K): δ = -0.51, -0.22, 0.16, 1.60, 1.73, 1.93, 2.03, 2.06, 2.19 (br s, br s, br s, br s, br s, br s, br s, br s, br s, br s), 2.25 (s, $\text{SmNH}-\text{P}^t\text{Bu}_2$), 5.20 (br s, $\text{SmNH}=\text{P}^t\text{Bu}_3$) ppm

^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 28.0 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ = 15.3 Hz, $\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_2$), 28.4 (br s, $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{Me}_3)_2$), 30.0 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ = 11.2 Hz, $\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$), 31.4 (br s, $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{Me}_3)_3$) ppm.

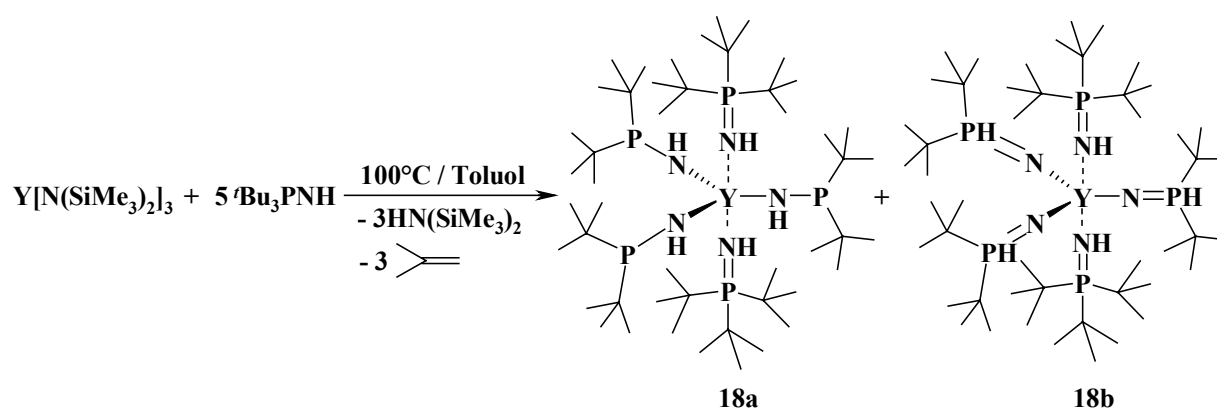
^{31}P -NMR (202.3 MHz, C_6D_6): δ = 1.2 (s, 1P, $\text{NH}-\text{P}^t\text{Bu}_2$, **17a**), 15.5 (s, 1P, $\text{N}=\underline{\text{P}}^t\text{Bu}_2$, **17b**), 56.2 (s, 1P, $\underline{\text{P}}^t\text{Bu}_3$, **17a**), 61.3 (s, 1P, (s, 1P, $\underline{\text{P}}^t\text{Bu}_3$, **17b**) ppm. Das relative Verhältnis der Tautomeren **18a/18b** beträgt 2/3.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, d^8 -Toluol, 193K): δ = 37.9 (br s), 55.9 (br s), 58.4 (s), 66.3 (br s), 69.4 (br s), 73.8 (br s), 80.3 (br s) ppm.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, d^8 -Toluol, 358K): δ = 11.6 (s, 3P, $\text{NH}-\underline{P}'\text{Bu}_2$, $\text{N}=\text{PH}'\text{Bu}_2$), 63.0 (s, 2P, $\text{NH}=\underline{P}'\text{Bu}_3$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3123 (v(NH)) s br, 2722 w, 1686 w, 1485 s, 1406 w, 1395 m, 1356 s, 1306 w, 1180 m, 1157 m, 1138 m, 1022 m, 1011 m, 976 vs, 931 m, 844 vs, 806 vs, 621 s, 592 s, 561 w, 500 vs cm^{-1} .

28. Darstellung von $[\text{Y}(\text{HNP}'\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}'\text{Bu}_2)_3]$ **18**



Analog **17** aus 0.300 g (0.53 mmol) $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und 0.572 g (2.63 mmol) $t\text{Bu}_3\text{PNH}$ in 15 ml Toluol. Das Produkt lässt sich sehr gut aus Pentan umkristallisieren.

Ausbeute 0.480 g (90%)

Weißes kristallines Pulver (Schmp. 136°C)

$\text{C}_{48}\text{H}_{113}\text{N}_5\text{P}_5\text{Y}$ (1004.24)	Ber.	C	57.41	N	6.97	H	11.34
	Gef.	C	57.15	N	6.72	H	11.18

^1H -NMR (400.1 MHz, d^8 -Toluol): δ = 1.25 (d, $^3J_{\text{P-H}}$ = 10.2 Hz, 54H, $\text{NP}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$), 1.40 (br s, 54H, $\text{NH}=\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_2$), 2.21 (br s, 3H, $\text{YNH}-\text{P}^t\text{Bu}_2$), 4.66 (br s, 2H, $\text{YNH}=\text{P}'\text{Bu}_3$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, d^8 -Toluol): δ = 29.3 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ = 14.1 Hz, $\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_3$), 30.7 (br s, $\text{P}(\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_2$), 39.3 (br d, $^2J_{\text{P-C}}$ = 46.2 Hz, $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{Me}_3)_3$), 40.5 (br d, $^2J_{\text{P-C}}$ = 43.0 Hz, $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{Me}_2)_3$) ppm.

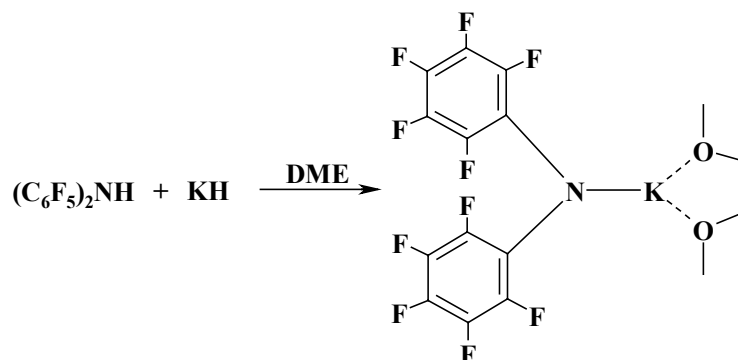
^{31}P -NMR (202.5 MHz, d^8 -Toluol): δ = 17.8 (d, $^2J_{\text{Y-P}}$ = 41.4 Hz, 1.5P, $\text{NH}-\underline{P}'\text{Bu}_2$, **18a**), 60.3 (s, 3P, $\text{N}=\underline{\text{P}}\text{H}'\text{Bu}_2$, **18b**), 62.4 (s, 1P, $\underline{P}'\text{Bu}_3$, **18a**), 68.7 (s, 2P, $\underline{P}'\text{Bu}_3$, **18b**) ppm. Das relative Verhältnis der Tautomeren **18a/18b** beträgt $\frac{1}{2}$.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, d^8 -Toluol, 193K): δ = 15.6 (d, $^2J_{\text{Y-P}}$ = 39.7 Hz), 57.1 (s), 58.4 (s), 64.1 (s), 65.1 (s), 69.7 (s), 70.9 (s) ppm.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, d^8 -Toluol, 373K): $\delta = 22.0$ (v br s), 65.1 (br s), 65.7 (br s), 70.7 (br s) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3115$ (v(NH)) m br, 1483 s, 1406 w, 1395 m, 1356 s, 1192 m, 1179 m, 1169 m, 1152 m, 1134 m br, 1072 m, 1022 m, 1013 m, 978 vs, 932 w, 850 vs, 806 s, 621 m, 592 m, 563 w, 505 s br cm^{-1} .

29. Darstellung von $[\text{K}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{DME})]$ **19**



0.5 g (0.42 mmol) von **20** werden mit 5 ml DME versetzt, 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile entfernt, der Rückstand mit Pentan ($2 \cdot 10$ ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist sehr luftempfindlich, beim Kontakt verfärbt sich sofort blau.

Ausbeute 0.192 g (96%)

Weißer Feststoff (Schmp. 116°C)

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{KNO}_2$ (477.35)	Ber.	C	40.26	N	2.93	H	2.11
	Gef.	C	39.83	N	3.31	H	2.09

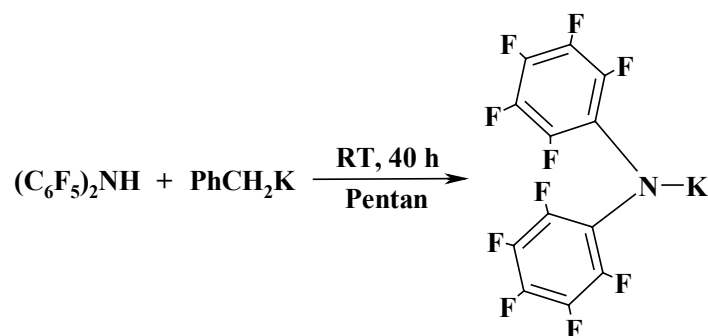
^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.93$ (s, 6H, OCH_3), 2.99 (s, 4H, OCH_2) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 58.3$ (s, OCH_2), 71.5 (s, OCH_3), 132.0 (br s, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 137.6 (br s, $\underline{\text{C}}_{\text{paraF}}$), 140.2 (br s, $\underline{\text{C}}_{\text{metaF}}$), 142.5 (br s, $\underline{\text{C}}_{\text{orthoF}}$) ppm.

^{19}F -NMR (376.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -181.8$ (br s, 1F, $\underline{\text{C}}_{\text{Epara}}$), -168.9 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.4$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{Emeta}}$), -162.4 (dd, $^3J_{\text{F-F}} = 18.6$ Hz, $^5J_{\text{F-F}} = 9.7$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{Eortho}}$) ppm.

EI-MS: $m/z = 349$ ($\text{M}^+ - \text{DME}$, 39%), 182 ($\text{M}^+ - \text{DME} - \text{C}_6\text{F}_5$, 3%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1642$ m, 1613 w, 1586 w, 1498 vs, 1416 m, 1376 s, 1304 s, 1288 w, 1261 s, 1197 s, 1158 w, 1126 m, 1087 vs, 1021 vs, 997 vs, 969 vs, 945 m, 858 m, 842 w, 815 m, 800 m, 708 m, 647 m, 581 w, 563 m, 474 w, 444 w cm^{-1} .

30. Darstellung von $[\text{KN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ 20

Zu einer Suspension von 0.200 g (1.54 mmol) Benzylkalium in 10 ml Pentan werden bei RT 0.536 g (1.54 mmol) DFDPA-H in 15 ml Pentan zugegeben. Reaktionsmischung wird 40 h gerührt, bis die rote Verfärbung des Benzylkalium vollständig verschwindet. Danach wird der Niederschlag durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.590 g (99%)

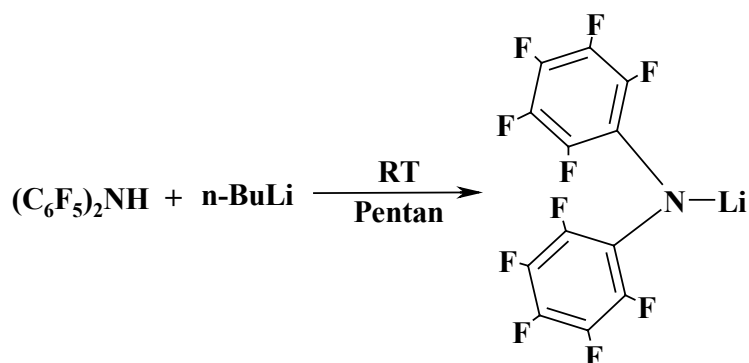
Weißer Feststoff (zersetzt sich bei $\sim 280^\circ\text{C}$ ohne zu schmelzen)

$\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{KN}$ (387.23)	Ber.	C	37.22	N	3.62
	Gef.	C	36.40	N	4.11

^{13}C -NMR (100.6 MHz, d^8 -THF): δ = 129.0 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 132.3 (dt, $^3J_{\text{C-F}}=210.0$ Hz, $^5J_{\text{C-F}}=9.6$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 138.9 (dt, $^3J_{\text{C-F}}=248.5$ Hz, $^5J_{\text{C-F}}=13.6$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 141.5 (dt, $^3J_{\text{C-F}}=232.8$ Hz, $^5J_{\text{C-F}}=10.0$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$) ppm.

^{19}F -NMR (376.4 MHz, d^8 -THF): δ = -185.9 (m, $^3J_{\text{F-F}} = 10.8$ Hz, 1F, $\underline{\text{C}}\underline{\text{E}}_{\text{para}}$), -171.5 (dd, $^3J_{\text{F-F}} = 22.2$ Hz, $^5J_{\text{F-F}} = 19.3$ Hz, 2F, $\underline{\text{C}}\underline{\text{E}}_{\text{meta}}$), -162.7 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 10.7$ Hz, 2F, $\underline{\text{C}}\underline{\text{E}}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1643 m, 1589 w, 1514 vs, 1499 vs, 1418 m, 1341 w, 1306 m, 1194 m, 1121 w, 1099 w, 1001 vs, 974 vs, 947 vs, 818 w, 710 m, 646 m, 565 m, 478 w cm^{-1} .

31. Darstellung von $[\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ 21

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.43 mmol) DFDPA-H in 15 ml Pentan werden bei RT 0.9 ml der ⁿBuLi-Lösung in Hexan (1.6 M, 1.43 mmol) zugegeben. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Reaktionsmischung wird noch 30 min gerührt, anschließend wird der Niederschlag durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.487 g (96%)

Weiß-brauner Feststoff (Schmp. 246°C unter Zersetzung)

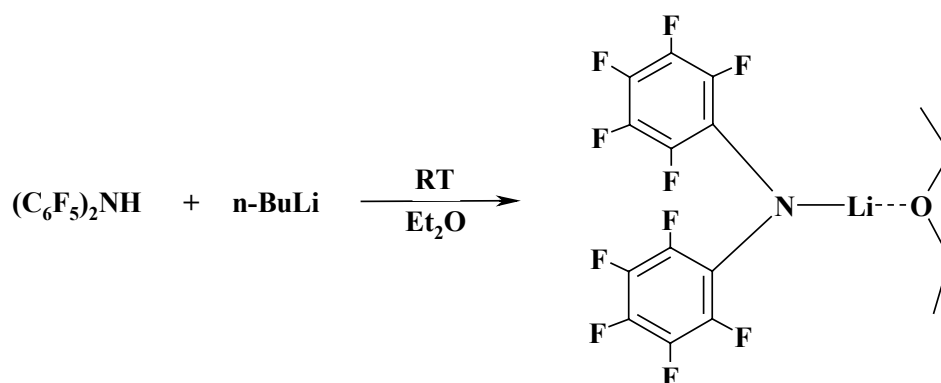
C₁₂F₁₀LiN (355.06)	Ber.	C	40.59	N	3.94
	Gef.	C	40.10	N	4.05

¹³C-NMR (50.3 MHz, d⁸-THF): δ = 131.7 (d, ¹J_{C-F} = 236.7 Hz, C_{meta}F), 132.5 (s, C_{ipso}), 138.8 (dt, ¹J_{C-F} = 246.0 Hz, ³J_{C-F} = 13.0 Hz, C_{para}F), 142.0 (d, ¹J_{C-F} = 233.5 Hz, C_{ortho}F) ppm.

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, d⁸-THF): δ = -177.5 (m, 1F, C_{Epara}), -165.8 (t, ³J_{F-F} = 20.3 Hz, 2F, C_{Emeta}), -156.3 (m, 2F, C_{Eortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1653 m, 1603 w, 1522 vs, 1501 vs, 1487 s, 1308 m, 1265 m, 1200 m, 1034 vs, 999 vs, 964 s, 824 m br, 716 m br, 658 w, 590 w, 569 m, 490 m, 403 m cm⁻¹.

32. Darstellung von [Li{N(C₆F₅)₂}(OEt₂)] 22



Zu einer Lösung von 0.5 g (1.43 mmol) DFDPA-H in 15 ml Et₂O werden bei RT 0.9 ml der ⁿBuLi-Lösung in Hexan (1.6 M, 1.43 mmol) zugegeben. Reaktionsmischung wird noch 30 min gerührt, das Produkt wird aus der Mischung Et₂O-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.518 g (72%)

Weißer kristalliner Feststoff (Schmp. 161°C)

C₁₆H₁₀F₁₀LiNO (429.19)	Ber.	C	44.78	N	3.26	H	2.35
--	------	---	-------	---	------	---	------

Gef.	C	43.82	N	3.33	H	2.94
------	---	-------	---	------	---	------

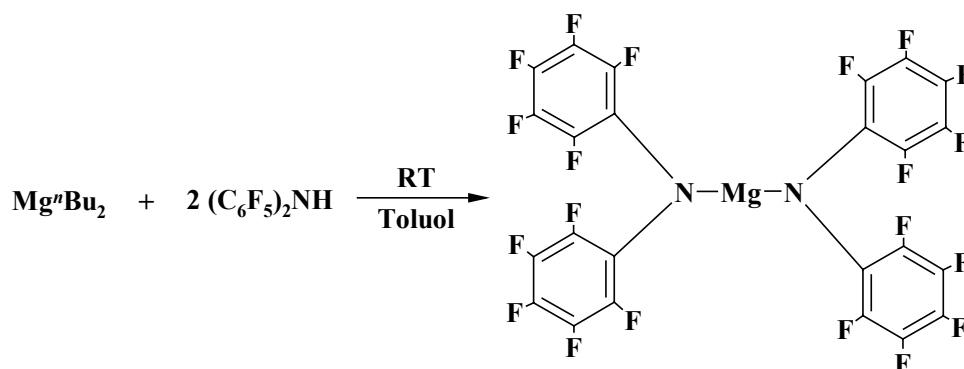
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.58$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 2.86 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 4H, OCH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.7$ (s, OCH_2CH_3), 65.4 (s, OCH_2), 129.0 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 133.6 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 243.1$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 138.5 (dt, $^1J_{\text{C-F}} = 248.2$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 13.2$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 141.9 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 229.9$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -171.8$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 1F, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), -166.0 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), -160.3 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 2F, $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1647$ w, 1626 m, 1518 vs, 1507 vs, 1186 s, 1096 m, 1069 s, 1028 vs, 1005 vs, 972 vs, 947 s, 916 s, 839 w, 824 m, 795 m, 718 m, 652 m, 629 w, 588 m, 567 m, 517 w, 486 w, 448 m cm^{-1} .

33. Darstellung von $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2]$ 23



Zu einer Lösung von 0.698 g (2 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol wird bei -78°C 1 ml der Dibutylmagnesiumlösung (1 M, 1 mmol) in Heptan zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein weißer schwerer Niederschlag bildet. Dieser wird von der Lösung durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt, mit Pentan gewaschen ($2 \cdot 20$ ml) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.71 g (98%)

Weißer Feststoff (Schmp. 156°C , unter Zersetzung)

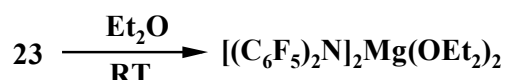
$\text{C}_{24}\text{F}_{20}\text{MgN}_2$ (720.56)	Ber.	C	40.01	N	3.89
	Gef.	C	39.97	N	4.61

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 129.3$ (s, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 134.0 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 244.2$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 138.8 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 249.2$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 142.3 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 231.9$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$) ppm.

^{19}F -NMR (376.4 MHz, d^8 -THF): $\delta = -175.0$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 1F, $\underline{C}_{\text{para}}$), -167.6 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 2F, $\underline{C}_{\text{meta}}$), -159.4 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 19.7$ Hz, 1F, $\underline{C}_{\text{para}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1665$ w, 1630 w, 1518 vs, 1505 vs, 1310 m, 1196 w, 1177 w, 1140 m, 1036 vs, 1022 vs, 1011 vs, 1001 vs, 978 vs, 829 w, 799 m br, 723 m br, 710 w, 611 w, 455 w cm^{-1} .

34. Darstellung von $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{OEt}_2)_2]$ **24**



0.3 g (0.42 mmol) von **23** werden mit 5 ml Et_2O versetzt, 20 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aus Et_2O -Pentan umkristallisiert. Das Produkt ist sehr luftempfindlich, beim Luftkontakt verfärbt es sich sofort blau.

Ausbeute 0.34 g (92%)

Weißer Kristalle (Schmp. 113°C , unter Zersetzung)

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_{20}\text{MgN}_2\text{O}_2$ (868.81)	Ber.	C	44.24	N	3.22	H	2.32
	Gef.	C	44.02	N	3.11	H	1.98

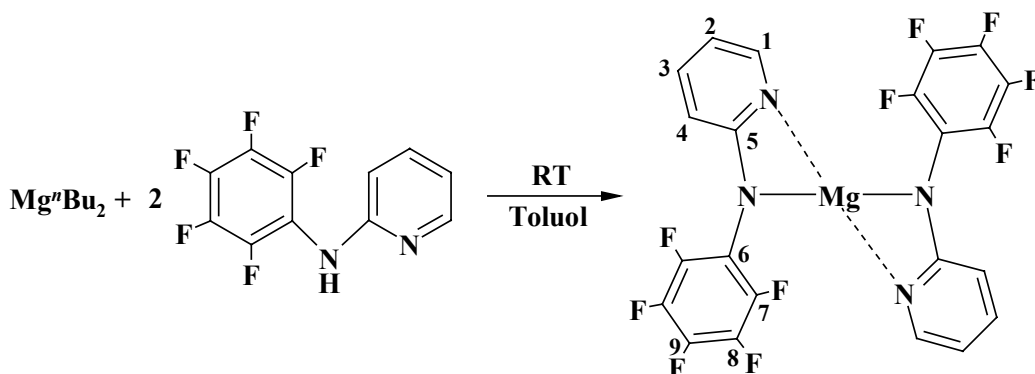
^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.66$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 3.16 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 10H, OCH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.7$ (s, OCH_2CH_3), 65.8 (s, OCH_2CH_3), 136.3 (s, $\underline{C}_{\text{ipso}}$), 139.6 (s, $\underline{C}_{\text{meta}}$), 141.3 (s, $\underline{C}_{\text{para}}$), 144.3 (s, $\underline{C}_{\text{ortho}}$) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -171.2$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 1F, $\underline{C}_{\text{para}}$), -165.2 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 2F, $\underline{C}_{\text{meta}}$), -160.0 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 2F, $\underline{C}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1649$ w, 1561 w, 1518 m, 1306 m, 1192 m, 1152 m, 1092 m, 1028 s br, 974 m, 889 w, 826 w, 795 w, 654 w, 567 w, 451 s cm^{-1} .

35. Darstellung von $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)_2\}]$ **25**



Analog **23** aus 0.520 g (2 mmol) 2-(Pyridyl)-pentafluoranilin in 10 ml Toluol und 1 ml Dibutylmagnesiumlösung (1 M, 1 mmol) in Heptan.

Ausbeute 0.48 g (89%)

Weißer Feststoff (Zersetzung bei ~235°C)

C₂₂H₈F₁₀MgN₄ (542.63)	Ber.	C	48.70	N	10.33	H	1.49
	Gef.	C	48.52	N	9.82	H	1.81

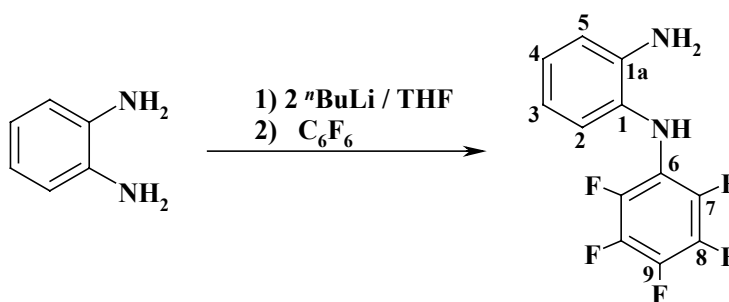
¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.92 (br d, ³J_{H-H} = 18.0 Hz, 4H, H-1, H-4), 6.73 (t, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 4H, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 108.6 (s, C-4), 113.2 (s, C-2), 135.0 (s, C-6), 138.5 (dt, ¹J_{C-F}=245.2 Hz, C-8), 140.4 (s, C-3), 143.1 (d, ¹J_{C-F}=237.4 Hz, C-9), 144.7 (s, C-1), 166.4 (s, C-5) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, C₆D₆): δ = -168.0, -165.4, -164.9, -163.8, -162.7, -154.4, -150.5, -149.1 (br s, br s, br s, br s, br s, br s, br s, br s, nicht interpretierbar) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1603 vs, 1553 w, 1510 vs, 1441 vs, 1356 s, 1314 m, 1308 s, 1290 s, 1283 m, 1153 s, 1126 w, 1107 m, 1032 vs, 1018 vs, 984 vs, 874 w, 858 m, 841 w, 797 m, 777 m, 766 s, 750 m, 737 m, 694 m, 650 w, 638 w, 594 w, 573 w, 525 w, 451 m, 422 s, 415 s cm⁻¹.

36. Darstellung von 1,2-(NHC₆F₅)-C₆H₄NH₂ **26**



Zu einer Lösung von 20.0 g (185 mmol) 1,2-Diaminobenzol in 230 ml THF werden bei -40°C über einen Tropftrichter 231 ml (1.6 M, 370 mmol) ⁿBuLi-Lösung in Hexan langsam zugegeben. Die Mischung wird noch eine Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung nicht höher als auf -20°C erwärmt werden darf. Es wird wieder auf -50°C abgekühlt und 37.9 g (203 mmol) C₆F₆ über eine Spritze innerhalb von 1-2 min zugespritzt, wobei das Reaktionsgemisch sich tiefgrün verfärbt. Es wird auf RT erwärmt und anschließend refluxiert. Nach 3h wird vorsichtig mit 100 ml Wasser hydrolisiert, die entstandene tiefrote Lösung anschließend mit 0.1-molarer HCl-Lösung bis ~ pH 5.5 versetzt. Das Produkt wird mit Et₂O (2 · 100 ml) extrahiert, die organische Phase mit 50 ml H₂O gewaschen und über Na₂SO₄

getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein roter Feststoff zurück. Dieser wird mit Heptan extrahiert und der heptanlösliche Anteil bei $97^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ mbar sublimiert.

Ausbeute 14.5 g (29%)

Weißer Feststoff (Schmp. 147°C)

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_5\text{N}_2$ (274.19)	Ber.	C	52.57	N	10.22	H	2.57
	Gef.	C	52.20	N	9.82	H	2.03

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.50 (br s, 2H, NH_2), 4.39 (s, 1H, NH), 6.37 (m, 1H, H-5), 6.50 (m, 1H, H-2), 6.64 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7.6$ Hz, 1H, H-4), 6.86 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7.3$ Hz, 1H, H-3) ppm.

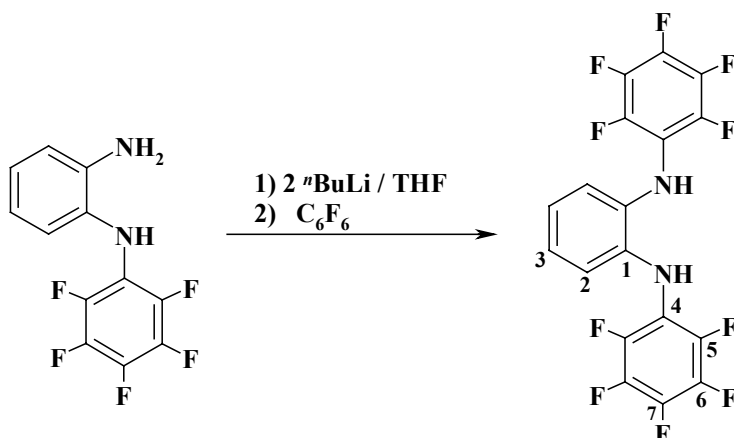
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 116.5 (s, C-2), 119.3 (s, C-5), 120.4 (s, C-4), 125.2 (s, C-3), 126.3 (s, C-6), 129.7 (s, C-1), 131.5 (s, C-9), 137.2 (s, C-8), 138.8 (s, C-1a), 139.7 (s, C-7) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -167.6 (t, $^3J_{\text{F-F}}=20.3$ Hz, 1F, CF_{para}), -164.3 (t, $^3J_{\text{F-F}}=20.3$ Hz, 2F, CF_{meta}), -154.4 (d, $^3J_{\text{F-F}}=20.3$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS m/z = 274 (M^+ , 96%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3399 s, 3323 s, 3202 m br, 3054 m, 1660 m, 1624 m, 1599 s, 1525 vs, 1303 m, 1276 vs, 1221 s, 1149 m, 1128 w, 1103 m, 1072 m, 1022 vs br, 985 vs, 935 m, 864 s, 846 s, 804 s, 750 vs, 725 m, 621 w, 572 w, 513 w, 455 m cm^{-1} .

37. Darstellung von 1,2-(NHC_6F_5) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ 27



Zu einer Lösung von 7.73 g (28.2 mmol) **26** in 80 ml THF werden bei -50°C über einen Tropftrichter 36.20 ml (1.6 M, 56.4 mmol) $n\text{-BuLi}$ -Lösung in Hexan langsam zugegeben. Die Mischung wird noch eine Stunde gerührt, wobei die entstandene gelbrote Reaktionsmischung nicht höher als auf -20°C erwärmt werden darf. Es wird wieder auf -50°C abgekühlt und

5.77 g (31.0 mmol) C_6F_6 über eine Spritze zugegeben, wobei ein tiefgrünes Gemisch entsteht. Es wird auf RT erwärmt und anschließend 2h refluxiert. Anschließend wird es vorsichtig mit Wasser und danach mit 0.1-molarer HCl-Lösung bis \sim pH 5.5 versetzt (ca. 100 ml). Das Produkt wird mit Et_2O ($2 \cdot 50$ ml) extrahiert, die organische Phase mit 50 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach werden die Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein roter Feststoff zurück. Dieser wird zweimal aus Hexan umkristallisiert und zweimal bei $95^\circ C / 10^{-4}$ mbar sublimiert.

Ausbeute 2.40 g (20%)

Weißer Feststoff (Schmp. $114^\circ C$)

$C_{18}H_6F_{10}N_2$ (440.25)	Ber.	C	49.11	N	6.36	H	1.37
	Gef.	C	49.57	N	6.35	H	1.51

1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 4.77 (s, 2H, NH), 6.46 (m, 2H, H-2), 6.69 (m, 2H, H-3) ppm.

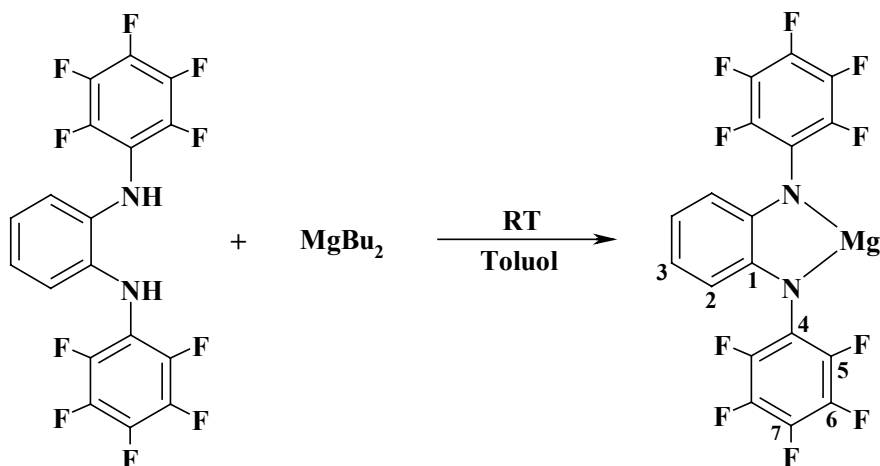
^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 108.4 (br s, C-4), 116.2 (s, C-2), 122.2 (br s, C-6), 126.4 (br s, C-9), 134.6 (br s, C-8), 136.4 (br s, C-6), 137.9 (s, C-3), 148.2 (s, C-1), 155.4 (br s, C-5) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -164.6 (t, $^3J_{F-F}=25.4$ Hz, 1F, C_{para}), -163.5 (t, $^3J_{F-F}=25.4$ Hz, 2F, C_{meta}), -152.2 (d, $^3J_{F-F}=25.4$ Hz, 2F, C_{ortho}) ppm.

EI-MS m/z = 440 (M^+ , 27%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3375 m, 3323 vs, 1602 s, 1593 m, 1521 vs, 1305 m, 1259 m, 1197 w, 1159 w, 1103 m, 1008 vs, 988 vs, 941 w, 869 w, 760 s, 733 m, 692 w, 667 w, 628 w, 607 w, 584 w, 569 w, 548 w, 496 w, 477 w cm^{-1} .

38. Darstellung von $[Mg\{(NC_6F_5)_2C_6H_4\}]$ 28



Zu einer Lösung von 0.440 g (1 mmol) N,N'-bis-(Pentafluorphenyl)-1,2-diaminobenzol in 12 ml Toluol wird bei RT 1 ml der Dibutylmagnesiumlösung (1 M, 1 mmol) in Heptan zugegeben. Es wird 12h bei RT gerührt und anschließend die Lösung bis zur Trockene im Vakuum abgedampft. Der gelbliche Rückstand wird mit Pentan gewaschen (2 · 20 ml) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.407 g (88%)

Gelblicher Feststoff (evtl. Zersetzung bei ~205°C, der braune Rückstand ist stabil bis 400°C)

C₁₈H₄F₁₀MgN₂ (462.54)	Ber.	C	46.74	N	6.06	H	0.87
	Gef.	C	46.07	N	6.24	H	1.24

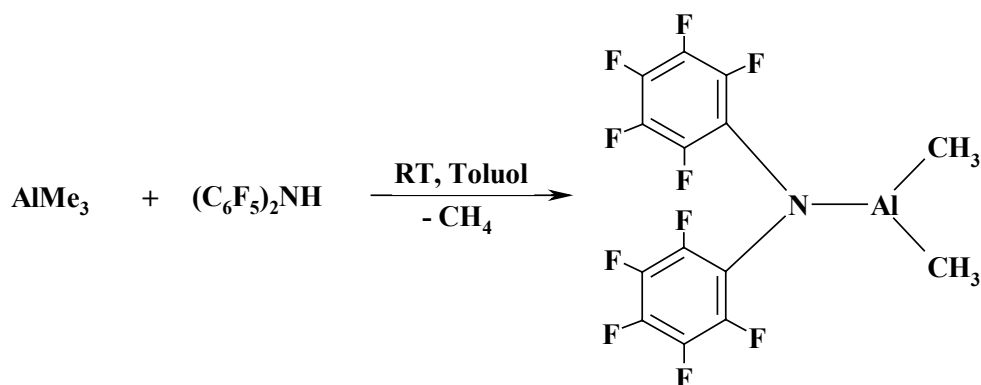
¹H-NMR (400.1 MHz, d⁸-THF): δ = 6.32 (br s, 4H, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, d⁸-THF): δ = 113.8 (s, C-2), 117.1 (s, C-3), 131.4 (t, ²J_{C-F} = 11.2 Hz, C-4), 131.6 (d, ¹J_{C-F} = 236.0 Hz, C-7), 139.6 (dt, ¹J_{C-F} = 247.2 Hz, ²J_{C-F} = 13.0 Hz, C-6), 142.9 (d, ¹J_{C-F} = 235.0 Hz, C-6), 143.5 (s, C-1) ppm.

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, d⁸-THF): δ = -183.0 (m, 1F, C_F_{para}), -169.4 (m, 2F, C_F_{meta}), -155.1 (br s, 2F, C_F_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1586 s, 1310 s, 1265 vs br, 1235 vs br, 1163 m, 1144 m, 1098 vs br, 1044 vs br, 990 vs br, 882 s, 829 s, 797 s br, 743 s, 700 m, 642 m, 600 m, 567 w, 558 m, 542 w, 521 w, 490 w, 455 m, 436 w, 403 m cm⁻¹.

39. Darstellung von [Al{N(C₆F₅)₂}(CH₃)₂] 29



Zu einer Lösung von 1.414 g (4.05 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol werden bei -78°C 2 ml der AlMe₃-Lösung (0.146 g/ml, 4.05 mmol) in Heptan zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 1.30 g (79%)

Weißer Feststoff (Schmp. 70°C)

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{AlF}_{10}\text{N}_2$ (405.18)	Ber.	C	41.50	N	3.46	H	1.49
	Gef.	C	41.32	N	3.60	H	1.43

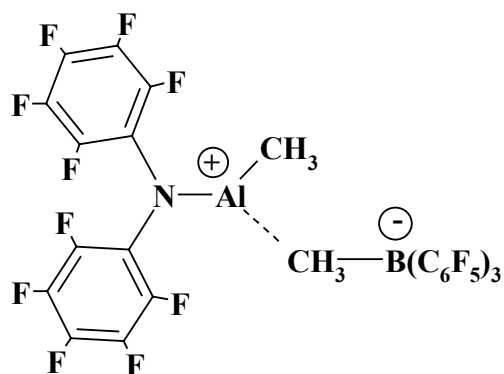
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.54$ (s, 6H, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, d^8 -Toluol): $\delta = -12.2$ (s, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), 121.6 (s, C_{ipso}), 134.1, 137.1, 139.6 (s, s, s, C_{ArF}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -162.0$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.9$ Hz, 2F, CF_{meta}), -161.5 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.2$ Hz, 1F, CF_{para}), -152.8 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 21.8$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

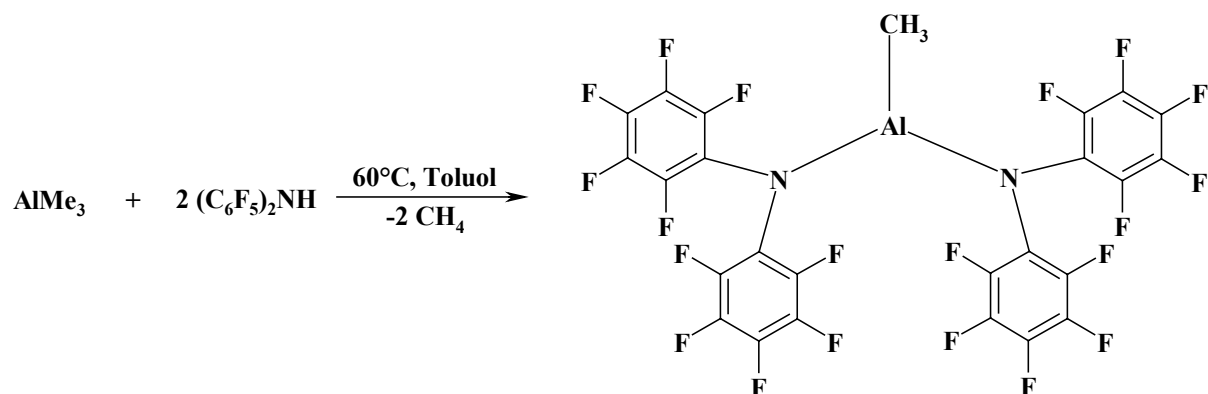
IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3432$ m, 2644 s br, 2452 s br, 1657 m, 1613 m, 1514 vs br, 1314 s, 1265 s, 1215 s, 1202 s, 1169 s, 1157 m, 1134 m, 1115 m, 1028 s br, 849 m, 768 m, 718 s br, 646 m, 625 m, 569 m, 503 m, 469 m, 455 m, 446 m, 422 s, 411 m cm^{-1} .

40. Umsetzung von **29** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



Zu einer Lösung von 0.100 g (0.25 mmol) **29** in 5 ml C_6D_6 wurden bei RT 0.126 g (0.25 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zugegeben. Nach 1h wurde die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren vermessen. Im ^1H -NMR-Spektrum war die deutliche Aufspaltung der Methylsignale an dem Aluminiumatom zu sehen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert jedoch mit etwa 14 Signalen kein aussagekräftiges Bild.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.22$ (br m, 3H, AlCH_3), 1.34 (br m, 3H, $\text{AlCH}_3\text{-B}$) ppm.

41. Darstellung von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)]$ 30

Zu einer Lösung von 2.84 g (8.10 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol werden bei -78°C 2 ml der AlMe_3 -Lösung (0.146 g/ml, 4.05 mmol) in Heptan zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 2.12 g (71%)

Weißer Feststoff (Schmp. 92°C)

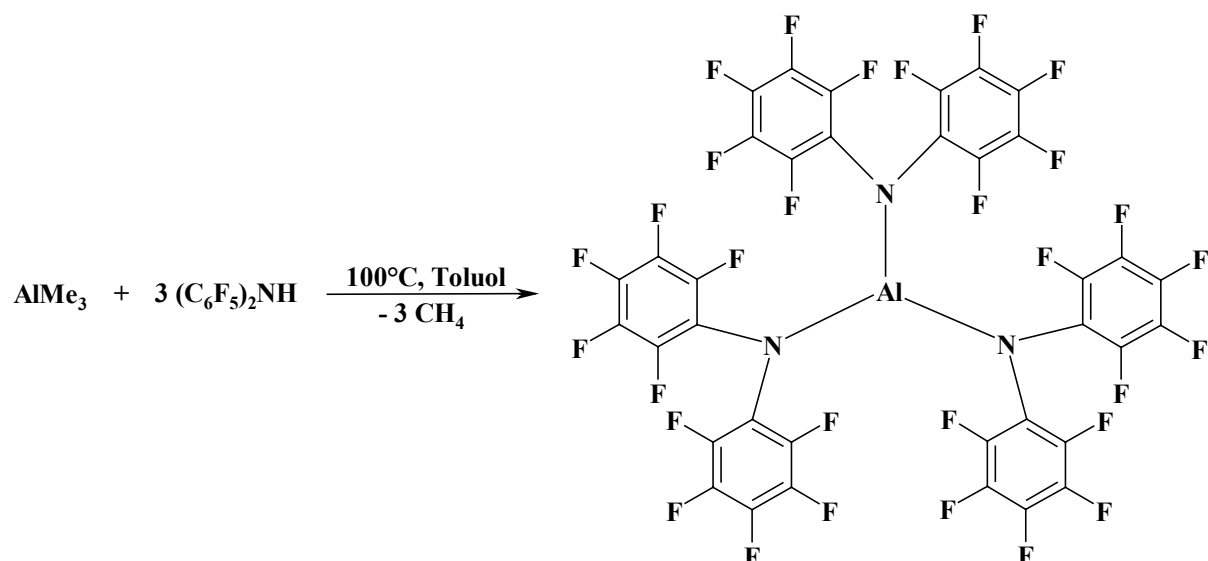
$\text{C}_{25}\text{H}_3\text{AlF}_{20}\text{N}_2$ (738.27)	Ber.	C	40.67	N	3.79	H	0.41
	Gef.	C	40.62	N	3.92	H	0.62

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.39$ (t, $^6J_{\text{H-F}} = 1.5$ Hz, 3H, AlCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, d^8 -Toluol): $\delta = -16.0$ (s, AlCH_3), 121.1 (s, C_{ipso}), 137.5, 138.2, 142.7 (s, s, s, C_{ArF}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -162.0$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 2F, CF_{meta}), -161.4 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 1F, CF_{para}), -152.8 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2436$ w, 1655 m, 1613 m, 1518 vs, 1497 vs, 1310 m, 1269 m, 1204 s, 1148 m, 1117 m, 1032 vs, 990 s, 974 s, 843 w, 725 vs br, 681 m, 660 m, 633 m, 586 m, 567 m, 465 w, 444 w cm^{-1} .

42. Darstellung von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **31**

Zu einer Lösung von 2.01 g (5.74 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0.138 g (1.91 mmol) AlMe_3 mithilfe einer Spritze zugegeben. Es wird 36h bei 105°C gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit Pentan ($2 \cdot 20$ ml) gewaschen (um **22** und **23** zu entfernen) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.348 g (17%)

Bräunlicher Feststoff (Schmp. 148°C)

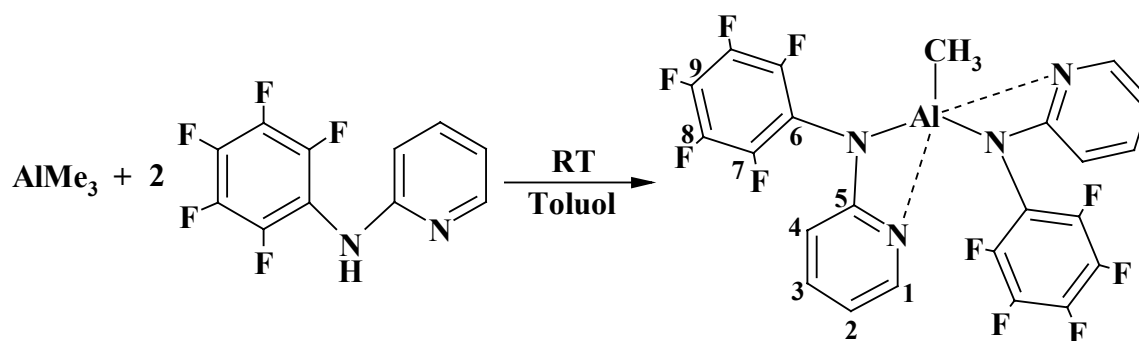
$\text{C}_{36}\text{AlF}_{30}\text{N}_3$ (1071.36)	Ber.	C	40.36	N	3.92
	Gef.	C	39.76	N	3.94

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 120.7 (s, $\underline{C}_{\text{ipso}}$), 137.8 (d, $^1J_{\text{C-F}}=241.2$ Hz, $\underline{C}_{\text{paraF}}$), 138.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=255.4$ Hz, $\underline{C}_{\text{metaF}}$), 143.8 (d, $^1J_{\text{C-F}}=240.2$ Hz, $\underline{C}_{\text{orthoF}}$) ppm.

^{19}F -NMR (376.4 MHz, C_6D_6): δ = -161.1 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 21.5$ Hz, 2F, $\underline{C}_{\text{meta}}$), -158.6 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 21.5$ Hz, 1F, $\underline{C}_{\text{para}}$), -153.1 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20.1$ Hz, 2F, $\underline{C}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1520 s, 1507 s, 1211 m, 1182 w, 1096 m br, 1030 s br, 990 s, 802 m br, 764 m, 683 m, 638 w, 619 w, 507 w, 453 w, 440 m cm^{-1} .

43. Darstellung von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{CH}_3)]$ 32



Zu einer Lösung von 1.054 g (4.05 mmol) 2-Pyridyl-pentafluoranilin in 15 ml Toluol wird bei -78°C 1 ml der AlMe_3 -Lösung (0.146 g/ml, 2.03 mmol) in Heptan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch 12h gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rest aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.899 g (79%)

Weißer Feststoff (Schmp. 167°C)

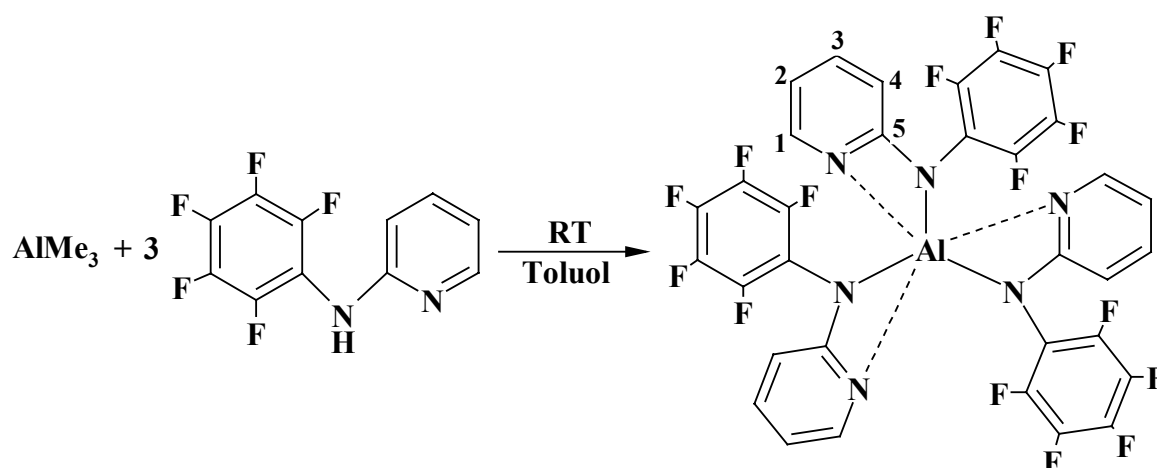
$\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{AlF}_{10}\text{N}_4$ (560.34)	Ber.	C	49.37	N	10.00	H	1.98
	Gef.	C	48.86	N	10.05	H	1.99

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.01 (s, 3H, CH_3), 5.88 (m, 4H, H-2, H-4), 6.74 (m, 2H, H-3), 7.50 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz, 2H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 1.4 (s, AlCH_3), 107.1 (s, C-4), 113.0 (s, C-2), 119.6 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 12.6$ Hz, C-6), 136.9 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 247.5$ Hz, C-9), 138.4 (dt, $^1J_{\text{C-F}} = 247.7$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 12.4$ Hz, C-8), 141.3 (s, C-3), 142.5 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 238.3$ Hz, C-7), 142.8 (s, C-1), 162.3 (s, C-5) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -165.55 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 1F, CF_{para}), -164.20 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 2F, CF_{meta}), -148.83 (br s, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1611 s br, 1566 w, 1514 vs, 1505 vs, 1449 vs, 1356 s, 1310 s, 1290 s, 1177 m, 1155 m, 1132 w, 1109 m, 1030 s br, 991 s br, 847 m, 797 m, 768 s, 743 m, 708 w, 656 m, 604 w, 577 w, 523 w, 453 m, 444 m, 426 m cm^{-1} .

44. Darstellung von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$ 33

Zu einer Lösung von 1.58 g (6.08 mmol) 2-Pyridyl-pentafluoranilin in 15 ml Toluol wird bei -78°C 1 ml der AlMe_3 -Lösung (0.146 g/ml, 2.03 mmol) in Heptan zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein weißer schwerer Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird 12h bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rest mit Pentan ($2 \cdot 20$ ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 1.37 g (84%)

Weißer Feststoff (Schmp. 250°C)

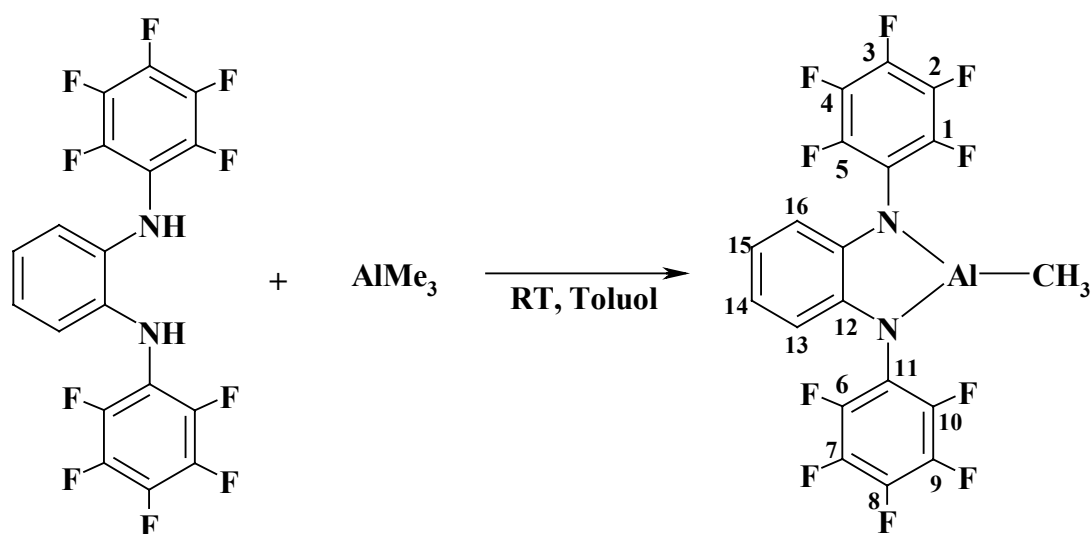
$\text{C}_{33}\text{H}_{12}\text{AlF}_{15}\text{N}_6$ (804.46)	Ber.	C	49.27	N	10.45	H	1.50
	Gef.	C	49.31	N	10.39	H	1.64

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 5.92 (br s, 6H, H-2, H-3), 6.83 (br s, 3H, H-4), 7.68 (br s, 3H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 107.2 (s, C-4), 111.3 (s, C-2), 127.79 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{ArF}}$), 136.0 (s, C-3), 141.7 (s, C-1), 142.0 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{ArF}}$), 163.4 (s, C-5) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, C_6D_6): δ = -168.9 (br s, 1F, $\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}_{\text{para}}$), -166.7 (br s, 2F, $\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}_{\text{meta}}$), -149.9 (br s, 2F, $\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1611 vs, 1514 vs, 1352 vs, 1312 s, 1290 m, 1171 m, 1155 s, 1130 w, 1113 m, 1028 vs, 990 vs, 851 m, 793 m, 768 s, 746 s, 698 m, 598 w, 590 w, 527 w, 455 s br, 413 w cm^{-1} .

45. Darstellung von $[\text{Al}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)]$ 34

Zu einer Lösung von 1.783 g (4.05 mmol) N,N'-bis-(Pentafluorphenyl)-1,2-diaminobenzol in 15 ml Toluol werden bei -78°C 2 ml der AlMe_3 -Lösung (0.146 g/ml, 4.05 mmol) in Heptan zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein weißer schwerer Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird weitere 12h bei 60°C gerührt. Dann werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rest mit Pentan ($2 \cdot 20$ ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 1.517 g (78%)

Weißer Feststoff (Schmp. 250°C)

$\text{C}_{19}\text{H}_7\text{AlF}_{10}\text{N}_2$ (480.25)	Ber.	C	47.52	N	5.83	H	1.47
	Gef.	C	46.98	N	5.82	H	1.68

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.35$ (m, 3H, Al-CH_3), 6.13 (m, 1H, H-14), 6.47 (m, 2H, H-2, H-15), 7.76 (m, 1H, H-16) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.4$ (s, Al-CH_3), 113.0, 119.3, 123.6 (s, s, s, C_{ArH}), 134.0, 145.1 (s, s, C_{ipso}) ppm.

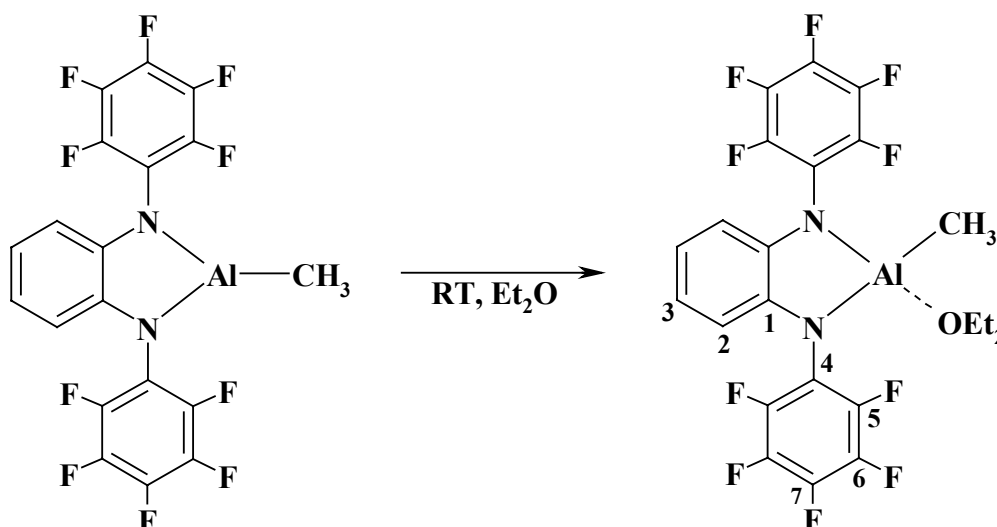
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = -0.5$ (s, Al-CH_3), 107.2 (s, C-15), 111.3 (s, C-13), 127.79 (s, C_{ArF}), 136.0 (s, C-14), 141.7 (s, C-12), 142.0 (s, C_{ArF}), 163.4 (s, C-16) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -164.4$ (m, 1F, F-7), -162.5 (m, 1F, F-4), -161.2 (m, 1F, F-9), -158.9 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.2$ Hz, 1F, F-8), -157.5 (m, 1F, F-2), -153.5 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.3$ Hz, 1F, F-3), -148.2 (br t, $^3J_{\text{F-F}} = 24.6$ Hz, 1F, F-10), -147.2 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 21.9$ Hz, 1F, F-6), -145.7 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 24.0$ Hz, 1F, F-5), -140.9 (m, 1F, F-1) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, d^8 -THF): $\delta = -163.2$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 1F, CF_{para}), -161.2 (br s, $^3J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 2F, CF_{meta}), -144.1 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1632$ w, 1601 s, 1507 vs, 1487 vs, 1321 m, 1292 s, 1260 s, 1213 s, 1161 s, 1144 m, 1098 vs, 1051 m, 1018 vs, 995 vs, 895 s, 851 m, 837 m, 795 m, 775 w, 743 s, 731 s, 714 s, 698 m, 683 m, 642 w, 606 w, 586 w, 538 w, 496 w, 455 m, 443 m, 428 m cm^{-1} .

46. Darstellung von $[\text{Al}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)(\text{OEt}_2)_2]$ **35**



0.2 g (0.42 mmol) **34** werden mit 10 ml Et_2O versetzt. Die entstandene Lösung wird 20 min bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 ml Pentan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute 0.226 g (97%)

Weißer Feststoff (Zersetzungspunkt 120°C)

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{AlF}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (554.37)	Ber.	C	49.83	N	5.05	H	3.09
	Gef.	C	49.26	N	4.73	H	3.18

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.51$ (s, 3H, Al-CH_3), 0.43 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7.0$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 3.22 (q, $^3J_{\text{H-H}}=7.0$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 6.62 (m, 2H, H-3), 6.88 (m, 2H, H-2) ppm.

^1H -NMR (400.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = -0.58$ (s, 3H, Al-CH_3), 1.11 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7.1$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 3.39 (q, $^3J_{\text{H-H}}=7.1$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 6.39 (m, 2H, H-3), 6.54 (m, 2H, H-2) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 1.4 (s, Al-CH_3), 12.8 (s, OCH_2CH_3), 67.9 (s, OCH_2CH_3), 112.0 (s, C-2), 119.4 (s, C-3), 122.3 (t, $^2J_{\text{C-F}}=13.8$ Hz, C-4), 136.8 (d, $^1J_{\text{C-F}}=247.2$ Hz, C-7), 138.7 (d, $^1J_{\text{C-F}}=248.9$ Hz, C-6), 139.0 (s, C-1), 143.8 (d, $^1J_{\text{C-F}}=243.6$ Hz, C-5) ppm.

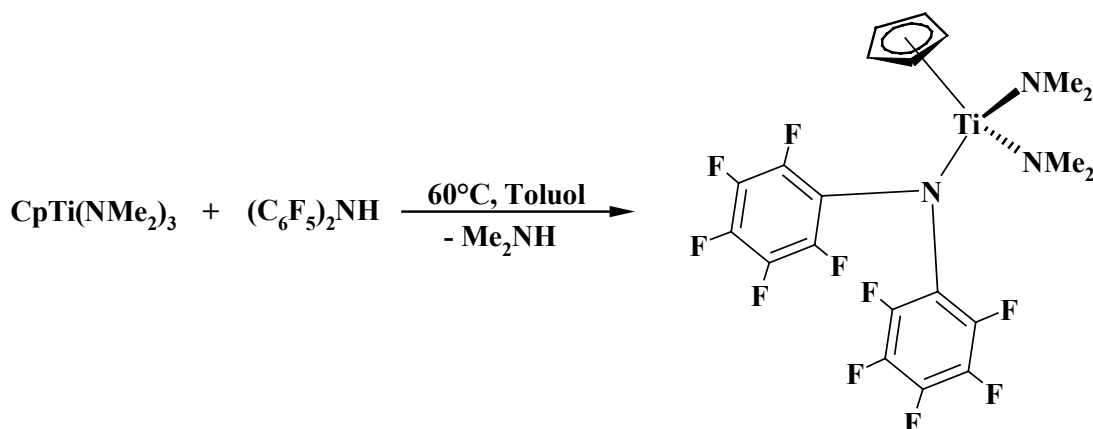
^{19}F -NMR (376.4 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$): δ = -168.2 (m, 1F, CF_{para}), -166.2 (m, 2F, CF_{meta}), -149.2 (dd, $^3J_{\text{F-F}}=21.4$ Hz, $^4J_{\text{F-F}}=3.2$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1588 m, 1518 vs, 1393 w, 1327 m, 1316 m, 1292 w, 1258 s, 1225 s, 1208 m, 1159 m, 1130 w, 1105 s, 1055 s, 990 vs, 889 vs, 837 w, 802 m br, 770 m, 747 vs, 733 m, 718 m, 642 w, 606 w, 577 w, 561 m, 523 m br, 473 w, 448 w, 432 w, 405 s cm^{-1} .

47. Versuch zur Darstellung von $[\{\text{OAl}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\}_n]$

Zu einer Lösung von 0.100g (1.72 mmol) MAO in 10 ml Toluol wurden bei -78°C 0.602 g (1.72 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol gegeben. Es wurde langsam auf RT erwärmt. Die ^{19}F -NMR-Reaktionskontrolle zeigte keine Veränderungen im Fluorbereich. Sogar nach 12-stündigem Rühren bei 105°C war der unumgesetzte Ligand praktisch die einzige fluorhaltige Verbindung in der Reaktionslösung.

48. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NMe}_2)_2]$ 36



Zu einer Lösung von 0.306 g (1.25 mmol) $[\text{CpTi}(\text{NMe}_2)_3]$ in 10 ml Toluol werden bei -70°C 0.436 g (1.25 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol gegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei 60°C für 12h gerührt. Die Reaktionslösung wird auf ~ 1 ml eingeeengt und mit 5 ml versetzt. Bei -30°C kristallisiert das Produkt aus dieser Mischung aus.

Ausbeute 0.54 g (78%)

Gelbes kristallines Pulver (Schmp. 110°C)

C₂₁H₁₇F₁₀N₃Ti (549.27)	Ber.	C	45.92	N	7.65	H	3.12
	Gef.	C	45.08	N	7.33	H	2.67

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.83 (s, 12H, N(CH₃)₂), 5.71 (s, 5H, C₅H₅) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 50.2 (s, N(CH₃)₂), 114.0 (s, C₅H₅), 128.4 (s, C_{ipso}), 131.6 (br s, C_{meta}), 136.1 (br s, C_{para}), 141.2 (br s, C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, C₆D₆): δ = -165.2 (t, ³J_{F-F} = 20.4 Hz, 2F, C_{Fmeta}), -164.6 (t, ³J_{F-F} = 22.9 Hz, 1F, C_{Fpara}), -149.1 (d, ³J_{F-F} = 20.4 Hz, 2F, C_{Fortho}) ppm.

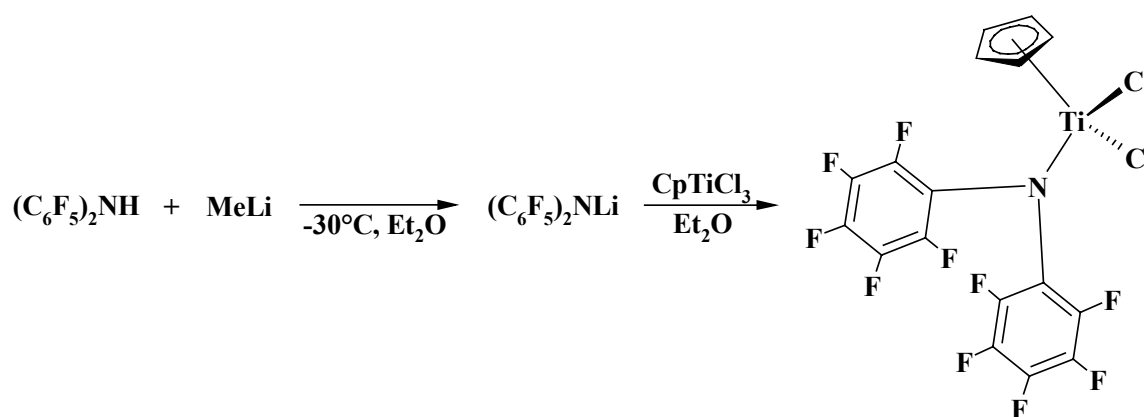
FD-MS (Toluol): kein Molpeak (Höchstpeak 535 – M⁺-N (2%), Basispeak 39 (100%)).

ESI-MS (DME): kein Molpeak (Höchstpeak 756 (2%), Basispeak 348 – (C₆F₅)₂N (100%)).

EI-MS: kein Molpeak (Höchstpeak 557 – M⁺-NMe₂+NF₂ (16%), Basispeak 221 (100%)).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2778 m, 2467 w, 2139 w, 1809 w, 1713 w, 1643 w, 1582 w, 1495 vs, 1300 s, 1244 s, 1167 s, 1130 s, 1118 s, 1017 vs br, 951 vs br, 846 m, 810 vs br, 723 m, 689 m, 656 m, 610 s, 577 s, 569 s, 490 m, 415 s, 405 s cm⁻¹.

49. Darstellung von [(η⁵-C₅H₅)Ti{N(C₆F₅)₂}Cl₂] 37



Zu einer Lösung von 0.796 g (2.28 mmol) DFDPA-H in 20 ml Et₂O werden bei -30°C 1.5 ml (1.6 M, 2.28 mmol) MeLi-Lösung in Et₂O zugegeben. Es wird 20 min in der Kälte gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde wird die Reaktionslösung auf -50°C gekühlt und zu einer Suspension von 0.500 g (2.28 mmol) [CpTiCl₃] langsam gegeben. Die resultierende gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 9h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der entstandene Rückstand mit 25 ml Toluol versetzt. Lithiumchlorid wird durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt. Das dunkelrote Filtrat wird wiederum im Vakuum eingedampft, der Rest mit Pentan (2 · 25 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt lässt sich aus Toluol-Pentan umkristallisieren.

Ausbeute 0.79 g (65%)

Gelbes kristallines Pulver (Schmp. 231°C)

C₂₁H₁₇F₁₀N₃Ti (532.03)	Ber.	C	38.38	N	2.63	H	0.95
	Gef.	C	37.63	N	2.80	H	1.22

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.87 (s, 5H, C₅H₅) ppm.

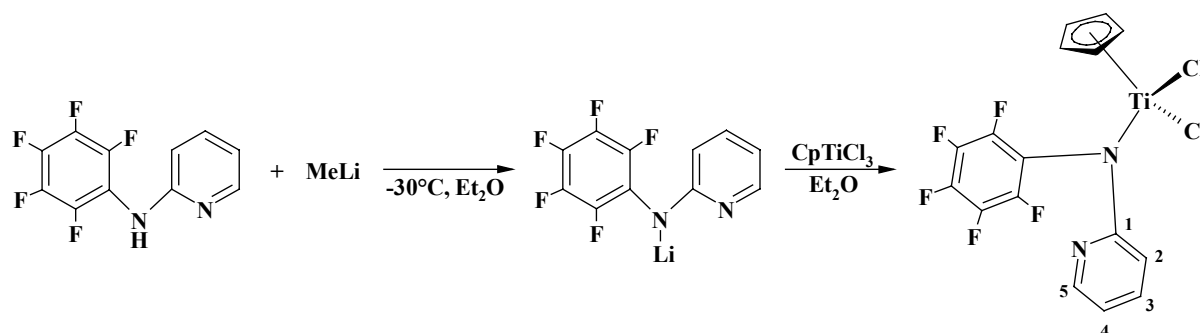
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 122.3 (s, C₅H₅), 137.0 (s, C_{ipso}), 139.6 (br s, C_{meta}), 142.0 (br s, C_{para}), 144.5 (br s, C_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, C₆D₆): δ = -162.3 (t, ³J_{F-F} = 15.3 Hz, 1F, C_{Fmeta}), -154.2 (t, ³J_{F-F} = 20.4 Hz, 1F, C_{Fpara}), -140.9 (d, ³J_{F-F} = 15.3 Hz, 2F, C_{Fortho}) ppm.

FD-MS (Toluol): m/z = 531 (M⁺, 8.3%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3127 m, 3117 m, 2652 w, 1640 m, 1586 w, 1507 vs, 1441 vs, 1352 s, 1311 m, 1165 w, 1154 w, 1069 w, 993 vs, 976 vs, 837 vs, 823 s, 725 m, 706 m, 662 m, 631 m, 623 s, 581 w, 519 w, 469 s, 448 s, 428 s, 417 s, 407 s cm⁻¹.

50. Darstellung von [(η⁵-C₅H₅)Ti{N(C₆F₅)(NC₅H₄)}Cl₂] **38**



Analog **37** aus 0.593 g (2.28 mmol) 2-(Pyridyl)-pentafluoramin, 0.500 g (2.28 mmol) [CpTiCl₃] und 1.5 ml (2.28 mmol) einer etherischen Lösung von MeLi in 40 ml Et₂O. Das Produkt lässt sich aus Toluol-Pentan umkristallisieren.

Ausbeute 0.83 g (82%)

Dunkelrote Kristalle (Schmp. 180°C)

C₁₆H₉Cl₂F₅N₂Ti (443.06)	Ber.	C	43.38	N	6.32	H	2.05
	Gef.	C	43.41	N	6.12	H	2.25

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.38 (m, H-2), 5.96 (m, H-4), 6.72 (H-3), 7.22 (m, H-5) ppm.

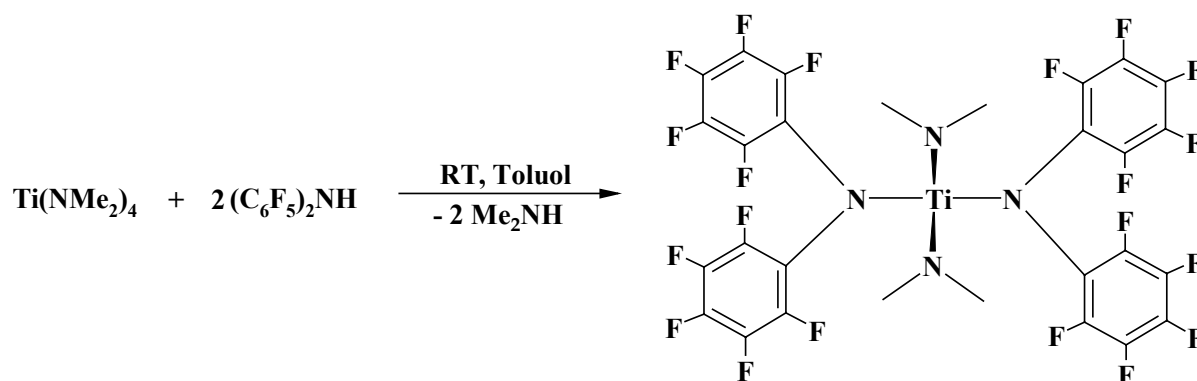
^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 104.1 (s, C-2), 113.8 (s, C-4), 121.9 (s, C_5H_5), 129.1 (s, C_6F_5 - C_{ipso}), 130.4 (br s, $\text{C}_{\text{meta}}\text{F}$), 132.7 (br s, $\text{C}_{\text{para}}\text{F}$), 134.8 (br s, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{F}$), 141.6 (s, C-3), 143.9 (s, C-5), 161.4 (s, C-1) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -164.1 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, $\text{C}_{\text{meta}}\text{F}$), -161.0 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 1F, $\text{C}_{\text{para}}\text{F}$), -147.2 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{F}$) ppm.

FD-MS (Toluol): m/z = 442 (M^+ , 100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3105 w, 3081 w, 1599 s, 1568 m, 1518 s, 1503 s, 1447 vs br, 1346 s, 1306 s, 1152 m, 1111 m, 1071 w, 1063 w, 1034 s, 993 vs br, 868 s, 851 m, 829 vs, 774 vs, 747 m, 698 s, 650 m, 592 m, 513 m, 436 s cm^{-1} .

51. Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ 39



Zu einer Lösung von 0.670 g (2.99 mmol) $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ in 15 ml Toluol werden bei -78°C 2.087 g (5.98 mmol) DFDPA-H in 20 ml Toluol zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 8h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 2.26 g (91%)

Rotes kristallines Pulver (Schmp. 135°C)

$\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Ti}$ (832.30)	Ber.	C	40.41	N	6.73	H	1.45
	Gef.	C	39.59	N	6.35	H	1.46

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.61 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 48.8 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 136.4 (br s, C_{ipso}), 139.5 (br s, C_{meta}), 140.7 (br s, C_{para}), 144.0 (br s, C_{ortho}) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -164.1 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.9$ Hz, 2F, $\text{C}_{\text{meta}}\text{F}$), -162.6 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.9$ Hz, 1F, $\text{C}_{\text{para}}\text{F}$), -152.5 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{F}$) ppm.

EI-MS: $m/z = 787$ ($M^+ - NMe_2$, 2%).

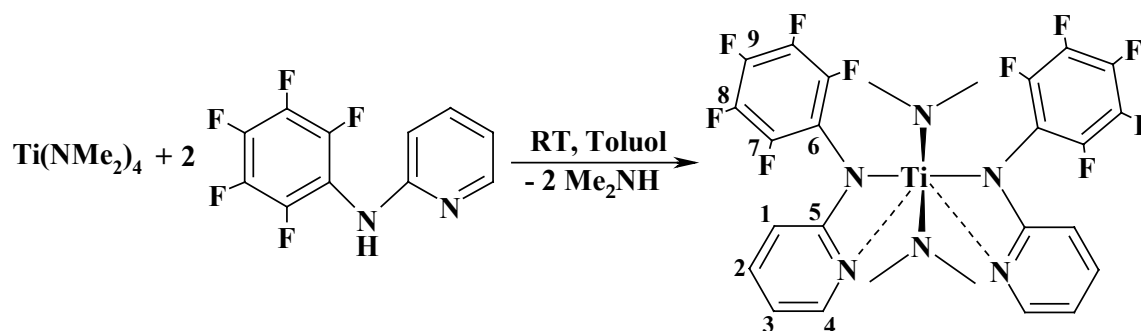
IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2783$ m, 2724 w, 1663 m, 1605 w, 1580 m, 1516 vs, 1497 vs, 1348 s, 1335 m, 1312 w, 1190 m, 1111 s, 1034 vs, 997 vs, 986 vs, 945 s, 833 w, 747 w, 689 w, 652 m, 615 m, 600 s, 579 m, 569 m, 413 vs br, 405 vs br cm^{-1} .

51a. Versuch zur Aktivierung von $[Ti\{N(C_6F_5)_2\}_2(NMe_2)_2]$ **39** mit Me_3Al

Zu einer Lösung von 0.171 mg (0.21 mmol) **39** in 5 ml C_6D_6 werden 0.2 ml der $AlMe_3$ -Lösung (0.146 g/ml, 0.41 mmol) in Heptan gegeben. Laut ^{19}F -NMR-Kontrolle bildet sich bei dieser Umsetzung als eines der Produkte der Aluminiumkomplex $[Al\{N(C_6F_5)_2\}_2(CH_3)]$ **30**, was auf die Übertragung der DFDPA-Gruppen auf das Aluminiumatom hinweist. Die Bildung von **30** wird bereits bei Raumtemperatur nach 3-stündigem Rühren beobachtet.

^{19}F -NMR-Reaktionskontrolle (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -164.3$ (t, $^3J_{F-F} = 22.9$ Hz, 1.4F), -163.0 (br s, 1.3F), -162.0 (t, $^3J_{F-F} = 22.9$ Hz, 2F, $C_{F_{meta}}$, **30**), -161.4 (t, $^3J_{F-F} = 20.4$ Hz, 1F, $C_{F_{para}}$, **30**), -160.8 (br s, 0.8F), -152.7 (d, $^3J_{F-F} = 20.4$ Hz, 2F, $C_{F_{ortho}}$, **30**), -149.1 (d, $^3J_{F-F} = 25.4$ Hz, 1.4F) ppm.

52. Darstellung von $[Ti\{N(C_6F_5)(NC_5H_4)\}_2(NMe_2)_2]$ **40**



Analog **39** aus 1.332 g (5.12 mmol) 2-Pyridyl-pentafluoranilin und 0.574 g (2.56 mmol) $[Ti(NMe_2)_4]$ in 25 ml Toluol. Das Produkt lässt sich aus Pentan umkristallisieren.

Ausbeute 1.27 g (76%)

Oranges kristallines Pulver (Schmp. $170^\circ C$)

$C_{26}H_{20}F_{10}N_6Ti$ (654.37)	Ber.	C	47.72	N	12.84	H	3.08
	Gef.	C	46.61	N	11.10	H	3.20

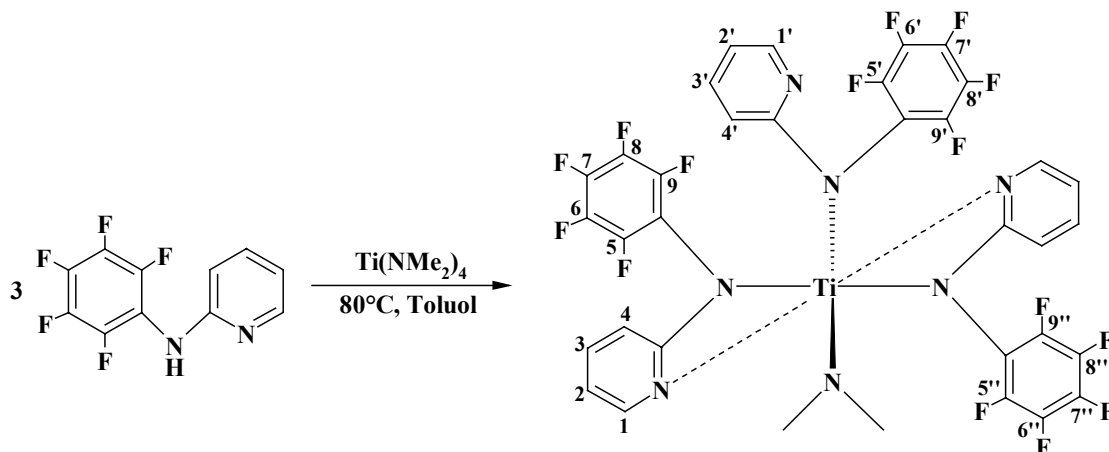
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 3.25 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.73 (m, H-3), 5.92 (m, H-1), 6.79 (H-2), 7.79 (m, H-4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 46.1 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 105.3 (s, C-4), 111.6 (s, C-2), 124.2, (s, C-6), 139.1 (s, C-3), 140.0 (s, C-8), 141.3 (s, C-9), 142.5 (s, C-7), 143.3 (s, C-1), 164.5 (s, C-5) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, C_6D_6): δ = -164.4 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.0$ Hz, 1F, CF_{para}), -149.6 (br s, 2F, CF_{meta}), -146.3 (br s, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2818 w, 2774 m, 1601 vs, 1510 vs, 1480 vs, 1416 w, 1354 s, 1346 s, 1306 s, 1290 s, 1246 w, 1163 m, 1150 m, 1134 w, 1022 vs, 990 vs, 947 s, 864 s, 789 m, 772 s, 764 s, 735 m, 650 m, 642 m, 588 m, 577 m, 523 m, 517 w, 413 m cm^{-1} .

53. Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3(\text{NMe}_2)]$ 41



Zu einer Lösung von 0.393 g (1.75 mmol) $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ in 10 ml Toluol werden bei -78°C 1.368 g (5.26 mmol) 2-Pyridyl-pentafluoranilin in 15 ml Toluol zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 8h bei 80°C gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 1.22 g (80%)

Dunkelbraunes kristallines Pulver (Schmp. 170°C)

$\text{C}_{35}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{N}_7\text{Ti}$ (869.46)	Ber.	C	48.35	N	11.28	H	2.09
	Gef.	C	48.32	N	10.74	H	2.30

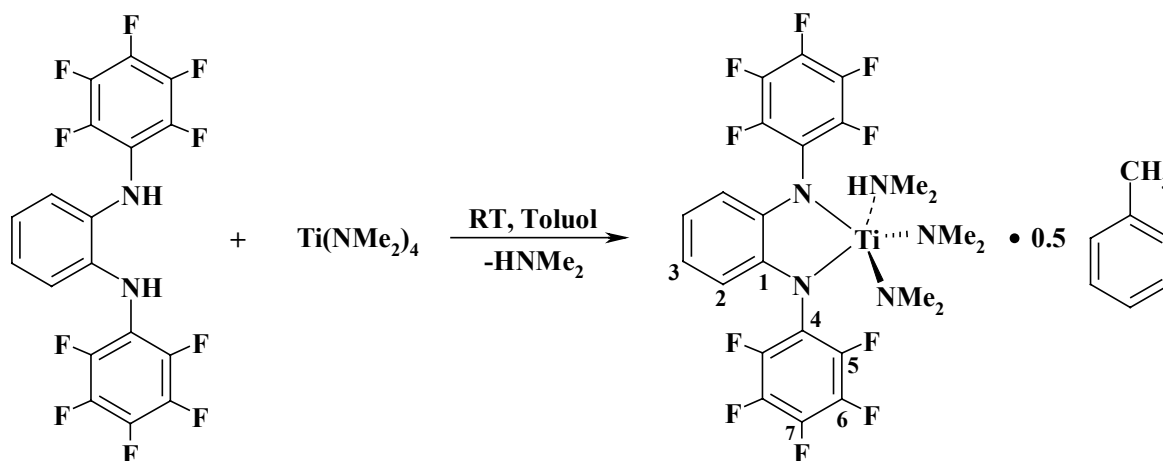
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 3.49 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.53 (d, $^3J_{\text{H-H}}=8.5$ Hz, 3H, H-4, H-4', H-4''), 5.92 (t, $^3J_{\text{H-H}}=8.5$ Hz, 2H, H-2, H-2''), 6.26 (br s, 1H, H-2'), 6.93 (m, 5H, H-1, H-1'', H-3, H-3', H-3''), 7.80 (br s, 1H, H-1') ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 49.6 (s, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 104.9 (s, C-4), 111.1 (s, C-2), 125.6 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}\text{F}$), 138.2 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}\text{F}$), 139.4 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}\text{F}$), 140.0 (s, C-3), 141.3 (s, C-1), 168.3 (s, $\text{pyr-C}_{\text{ipso}}$) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -166.1 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, F-6', F-8'), -165.4 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.9$ Hz, 2F, F-6'', F-8''), -164.2 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 17.8$ Hz, 2F, F-6, F-8) = -163.3 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 1F, F-7'), -162.4 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, F-7, F-7''), -150.4 (br s, 2F, F-5', F-9'), -147.5 (br s, 2F, F-5, F-9), -147.2 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 2F, F-5'', F-9'') ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2778 m, 2645 w, 1599 vs, 1514 vs, 1441 vs, 1416 m, 1366 w, 1352 m, 1343 m, 1304 m, 1290 m, 1157 s, 1109 s, 1022 vs, 993 vs, 939 s, 862 s, 789 m, 762 vs, 735 s, 698 s, 652 s, 579 s, 521 m, 430 m, 417 s cm^{-1} .

54. Darstellung von $[\text{Ti}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2(\text{NHMe}_2)]$ 42



0.500 g (2.23 mmol) $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ in 10 ml Toluol werden zu einer auf -78°C vorgekühlten Lösung von 0.982 g (2.23 mmol) $\text{N,N}'$ -bis-(Pentafluorphenyl)-1,2-diaminobenzol in 15 ml Toluol zugegeben, wobei die Reaktionsmischung sich sofort gelb verfärbt. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2h gerührt. Es entsteht ein schwerer dunkelroter Niederschlag, der durch Zentrifugieren und Dekantieren von der Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet wird. Produkt lässt sich gut aus Toluol-Pentan umkristallisieren.

Ausbeute 1.28 g (86%)

Dunkelrotes mikrokristallines Pulver (Zersetzung $\sim 118^\circ\text{C}$, Verflüssigung. des Restes $\sim 165^\circ\text{C}$)

$\text{C}_{27..5}\text{H}_{27}\text{F}_{10}\text{N}_5\text{Ti}$ (665.40)	Ber.	C	49.64	N	10.52	H	4.09
	Gef.	C	48.81	N	9.75	H	3.96

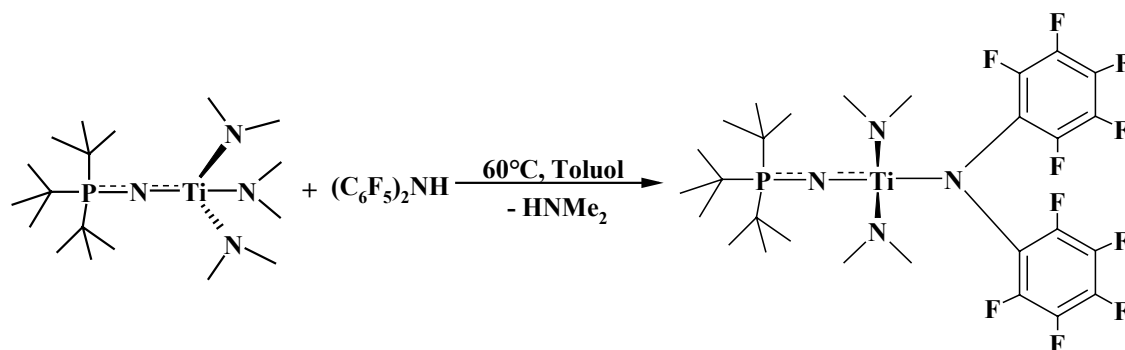
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.11 (br s, 1H, $\text{Me}_2\text{N}\underline{\text{H}}$), 1.33 (br s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$), 2.10 (s, 1.5H, PhCH_3), 2.65 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.34 (br s, 2H, CH_{meta}), 6.95 (m, 2H, CH_{ortho}), 7.07 (m, 2.5H, $\text{CH}_{\text{Toluol}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 39.4 (s, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$), 44.2 (s, $\text{TiN}(\text{CH}_3)_2$), 110.2 (s, C-2), 119.2 (s, C-3), 125.6 (s, C-4), 129.3 (s, C-1), 137.4 (d, $^1J_{\text{C-F}}=254.7$ Hz, C-5), 138.5 (d, $^1J_{\text{C-F}}=249.2$ Hz, C-7), 143.7 (d, $^1J_{\text{C-F}}=259.4$ Hz, C-6) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -164.5 (br s, 3F, CF_{para} , CF_{meta}), -148.5 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3283 m, 2776 m, 1622 m, 1603 s, 1580 vs, 1508 vs, 1414 s, 1310 m, 1265 s, 1248 s, 1233 s, 1150 m, 1136 m, 1105 s, 1049 s, 990 vs br, 941 vs, 889 s, 878 s, 864 s, 775 w, 738 vs, 696 m, 638 m, 596 m, 572 m, 559 m, 467 w, 417 m, 407 m cm^{-1} .

55. Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_2]$ 43



Zu einer Suspension von 1.000 g (2.50 mmol) **3** in 10 ml Toluol werden bei -60°C 0.881 g (2.50 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden in Vakuum entfernt und der dunkelgelbe Rückstand wird zweimal aus Toluol-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 1.165 g (67%)

Gelber kristalliner Feststoff (Schmp. 135°C)

$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{PTi}$ (700.51)	Ber.	C	48.01	N	8.00	H	5.61
	Gef.	C	47.63	N	7.76	H	5.63

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.04 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 13.0$ Hz, 27H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 3.18 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 29.0 (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 40.1 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 46.2$ Hz, $\underline{\text{CMe}_3}$), 46.8 (s, $\text{N}(\underline{\text{CH}_3})_2$), 137.1, 139.6, 142.5, 145.0 (s, s, s, s, $\underline{\text{CE}_{\text{Ar}}}$) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): δ = 36.5 (s, TiNP) ppm.

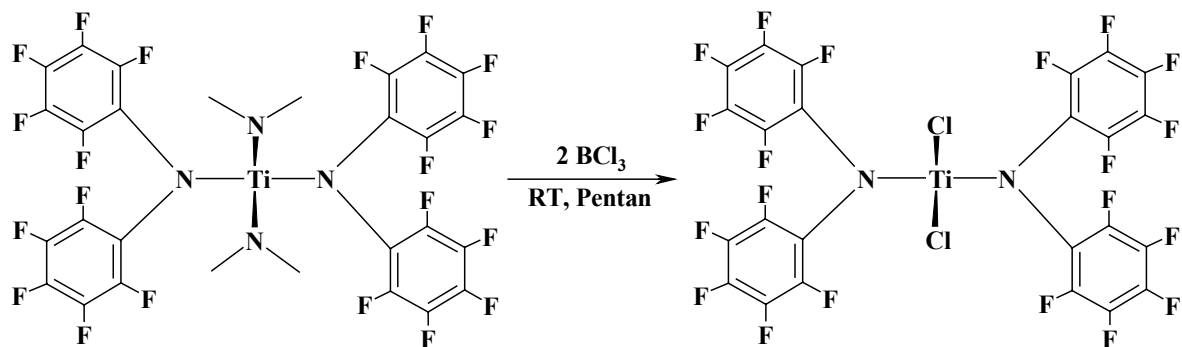
^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -167.0 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.9$ Hz, 1F, $\underline{\text{CE}_{\text{para}}}$), -166.3 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.9$ Hz, 2F, $\underline{\text{CE}_{\text{meta}}}$), -150.2 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, $\underline{\text{CE}_{\text{ortho}}}$).

EI-MS: kein Molpeak, 374 (1%), 349 (100%).

FD-MS (Toluol): kein Molpeak, 604(16%), 22 (100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2775 m, 1624 w, 1582 w, 1507 vs, 1391 s, 1307 m, 1248 s, 1196 s, 1178 s, 1155 vs, br, 1013 vs, br, 955 vs, br, 806 s, 754 m, 689 m, 654 w, 623 s, 612 s, 590 m, 496 s, 432 m cm^{-1} .

56. Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ 44



Zu einer Lösung von 0.302 g (0.36 mmol) $[\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}\}_2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ in 15 ml Pentan wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.090 g (0.73 ml, 1 M, 0.73 mmol) BCl_3 in Heptan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12h gerührt, das Produkt durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung lässt sich aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Toluol sehr schwer aus Toluol-Pentan umkristallisieren.

Ausbeute 0.26 g (34%)

Dunkelrotes mikrokristallines Pulver (Schmp. 186°C)

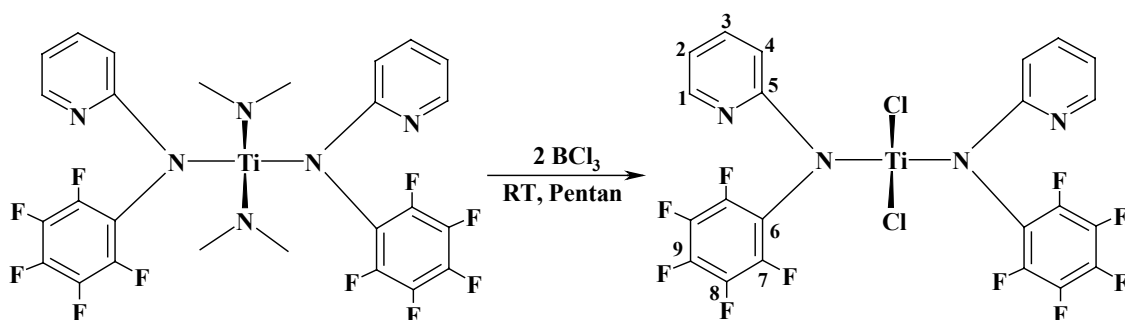
$\text{C}_{24}\text{Cl}_2\text{F}_{20}\text{N}_2\text{Ti}$ (875.20)	Ber.	C	35.37	N	3.44
	Gef.	C	34.88	N	3.82

^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 122.80 (s, $\underline{\text{C}_{\text{ipso}}}$), 138.39 (dt, $^1J_{\text{C-F}}=254.3$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=14.3$ Hz, $\underline{\text{C}_{\text{meta}}}$), 141.28 (dt, $^1J_{\text{C-F}}=257.4$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=12.2$ Hz, $\underline{\text{C}_{\text{para}}}$), 141.53 (dd, $^1J_{\text{C-F}}=251.8$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=11.2$ Hz, $\underline{\text{C}_{\text{ortho}}}$) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -160.9$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, CF_{meta}), -151.6 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.9$ Hz, 1F, CF_{para}), -144.6 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2753$ w, 2670 w, 1642 m, 1518 s, 1310 w, 1179 w, 1171 w, 993 s, 976 s, 964 s, 750 w, 718 m, 635 w, 500 w, 475 m, 461 m, 436 m, 411 cm^{-1} .

57. Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2\text{Cl}_2]$ **45**



Analog **44** aus 0.164 g (0.25 mmol) **44** und 0.5 ml (1 M, 0.5 mmol) BCl_3 -Lösung (Heptan) in 25 ml Pentan.

Ausbeute 0.131 g (82%).

Dunkelroter Feststoff (Schmp. 211)

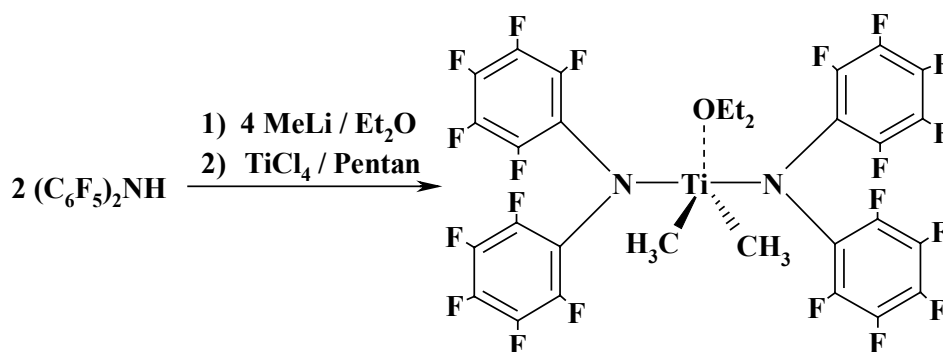
$\text{C}_{22}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_4\text{Ti}$ (637.13)	Ber.	C	41.47	N	8.79	H	1.27
	Gef.	C	40.86	N	8.41	H	1.65

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.55$ (d, $^1J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, 4H, H-2), 5.89, 6.70, 7.64 (m, m, m, 4H, 4H, 4H, H-4, H-3, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 105.1$ (s, C-4), 113.2 (br s, C-6), 115.8 (s, C-2), 137.2 (br s, C-8), 140.0 (br s, C-9), 141.9 (s, C-3), 142.3 (s, C-1), 142.8 (br s, C-7), 165.3 (C-5) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -163.0$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, CF_{meta}), -159.1 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 1F, CF_{para}), -145.9 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25.44$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1601$ vs, 1568 w, 1505 vs, 1478 vs, 1456 vs, 1445 vs, 1400 w, 1344 s, 1302 s, 1217 w, 1161 m, 1150 m, 1107 m, 1089 w, 1030 s, 993 vs, 791 m, 766 s, 737 m, 706 w, 652 m, 579 w, 521 w, 405 vs cm^{-1} .

58. Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OEt}_2)]$ **46**


Zu einer Lösung von 1.840 g (5.27 mmol) DFDPA-H in 20 ml Et_2O werden bei -30°C 6.9 ml (1.6 M, 11.07 mmol) MeLi-Lösung in Et_2O zugegeben. Es wird 20 min in der Kälte gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde die Reaktionslösung wird auf -70°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.500 g (2.64 mmol) TiCl_4 in 25 ml Pentan langsam versetzt. Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 9h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rest mit 25 ml Toluol versetzt. Lithiumchlorid wird durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt. Das dunkelbraune Filtrat wird wiederum im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Pentan ($2 \cdot 25$ ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **46** lässt sich nicht aus Toluol-Pentan umkristallisieren, das Produkt zersetzt sich teilweise schon beim Auflösen.

Ausbeute 1.21 g (54%)

Dunkelbrauner Feststoff (Schmp. 115°C , unter Zersetzung)

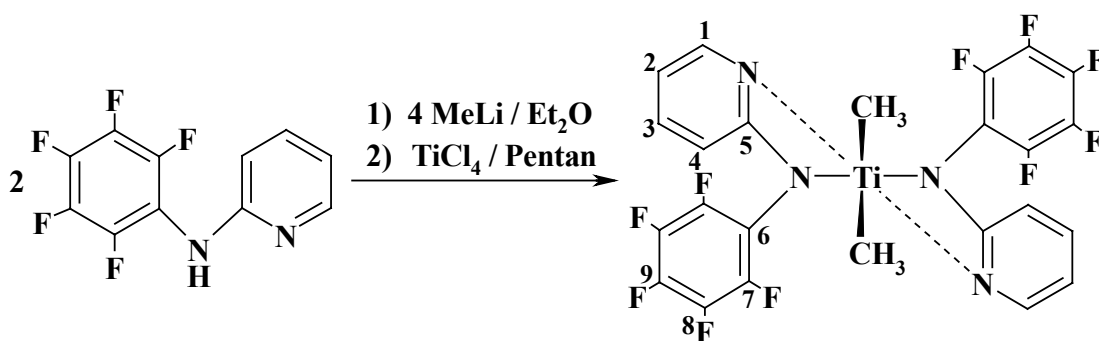
$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{F}_{20}\text{N}_2\text{OTi}$ (848.34)	Ber.	C	42.48	N	3.30	H	1.90
	Gef.	C	41.36	N	3.36	H	1.86

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.11 (s, 6H, CH_3), 1.11 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 3.38 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 6H, OCH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 1.4 (s, CH_3), 15.6 (s, OCH_2CH_3), 66.3 (s, OCH_2Me), 132.3 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 201.4$ Hz, C_{ipsoF}), 138.8 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 246.2$ Hz, C_{metaF}), 142.0 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 236.0$ Hz, C_{paraF}), 144.8 (s, C_{ortho}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, C_6D_6): δ = -179.5 (br s, 1F, CF_{para}), -169.8 (br s, 2F, CF_{meta}), -160.2 (br s, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2725 w, 2674 w, 2409 w, 1691 w, 1649 m, 1626 w, 1503 s, 1304 m, 1263 m, 1188 m, 1093 m, 1066 s, 1024 s, 1005 s, 972 s, 822 m, 797 m, 719 m, 654 w, 617 w, 567 m, 488 w, 446 w, 401 m cm^{-1} .

59. Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{CH}_3)_2]$ 47

Analog **46** aus 1.371 g (5.27 mmol) 2-Pyridyl-pentafluoranilin, 6.6 ml MeLi-Lösung (1.6 M, 10.54 mmol) in 20 ml Et₂O und 0.500 g (2.64 mmol) TiCl₄ in 25 ml Pentan. Das Produkt lässt sich gut aus Pentan umkristallisieren.

Ausbeute 0.99 g (63%)

Braunes kristallines Pulver (Schmp. 157°C)

C₂₄H₁₄F₁₀N₄Ti (596.29)	Ber.	C	48.34	N	9.40	H	2.37
	Gef.	C	48.61	N	9.06	H	2.12

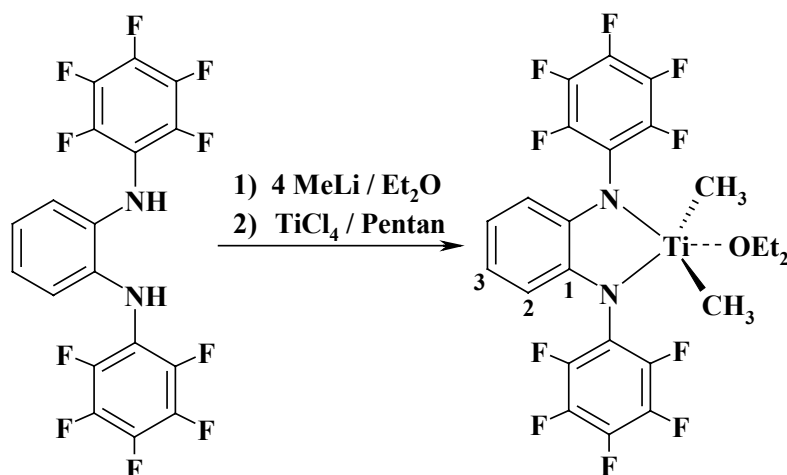
¹H-NMR (400.1 MHz, d⁸-THF): δ = 0.11 (s, 6H, $\underline{\text{CH}_3}$), 6.19, 7.18, 7.76 (m, m, m, 4H, 2H, $\underline{\text{CH}}_{\text{Pyridyl}}$) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, d⁸-THF): δ = 1.3 (s, Ti($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂), 104.6 (s, C-4), 113.4 (s, C-6), 115.5 (s, C-2), 136.8 (s, C-8), 140.2 (s, C-9), 141.5 (s, C-3), 142.4 (s, C-1), 142.8 (s, C-7), 164.5 (C-5) ppm.

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, d⁸-THF): δ = -170.2 (br s, 1F, $\underline{\text{CF}}_{\text{meta}}$), -169.2 (br s, 1F, $\underline{\text{CF}}'_{\text{meta}}$), -163.2 (br s, 2F, $\underline{\text{CF}}_{\text{ortho}}$), -152.1 (br s, 1F, $\underline{\text{CF}}_{\text{para}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2726 w, 2672 w, 1599 vs, 1499 vs, 1340 s, 1300 s, 1159 s, 1150 s, 1105 m, 1069 w, 1024 vs, 990 vs, 856 s, 789 m, 766 s, 739 m, 698 s, 650 s, 586 m, 577 m, 515 m, 417 m cm⁻¹.

60. Darstellung von $[\text{Ti}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)_2(\text{OEt}_2)]$ 48



Analog **46** aus 1.160 g (2.64 mmol) N,N'-bis-(Pentafluorophenyl)-1,2-diaminobenzol, 6.6 ml MeLi-Lösung (1.6 M, 10.54 mmol) in 20 ml Et₂O und 0.500 g (2.64 mmol) TiCl₄ in 25 ml Pentan. Das Produkt lässt sich nicht aus Toluol-Pentan umkristallisieren, es zersetzt sich teilweise schon beim Auflösen.

Ausbeute 0.82 g (60%)

Dunkelbrauner Feststoff (Zersetzung ~150°C, Verflüssigung des Restes bei ~212°C)

C₂₀H₁₀F₁₀N₂Ti (516.20)	Ber.	C	46.54	N	5.43	H	1.95
	Gef.	C	45.61	N	5.04	H	1.97

¹H-NMR (400.1 MHz, d⁸-THF): δ = 0.11 (s, 6H, Ti(CH₃)₂), 1.11 (t, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 3.38 (q, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 4H, OCH₂CH₃), 5.83 (m, 2H, CH_{meta}), 6.42 (m, 2H, CH_{ortho}) ppm.

¹³C-NMR (100.1 MHz, d⁸-THF): δ = 1.3 (s, Ti(CH₃)₂), 15.2 (s, OCH₂CH₃), 65.6 (s, OCH₂Me), 110.4 (s, C-2), 118.9 (s, C-3), 125.4 (s, C₆F₅-C_{ipso}), 129.0 (s, C-1), 137.2 (s, C_{meta}F), 138.1 (s, C_{para}F), 143.2 (s, C_{ortho}F) ppm.

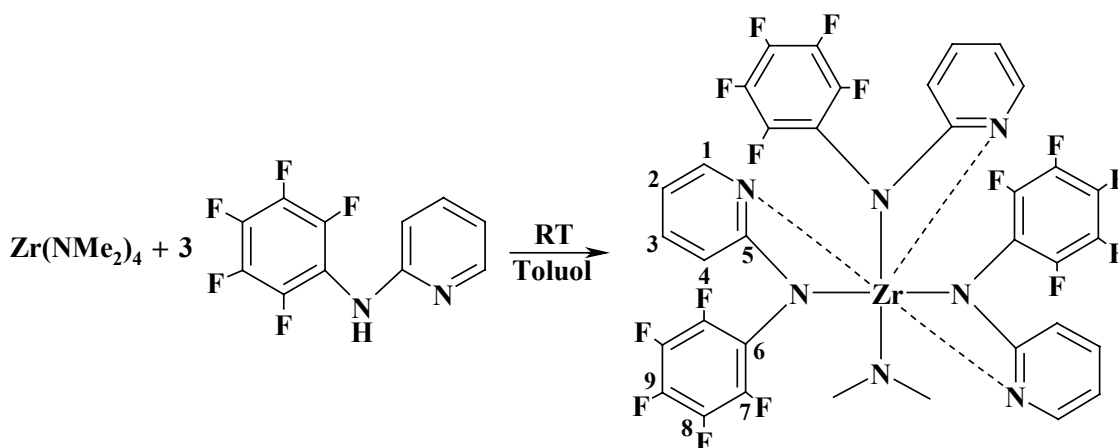
¹⁹F-NMR (376.4 MHz, d⁸-THF): δ = -167.1 (t, ³J_{F-F} = 20.6 Hz, 2F, C_{meta}F), -165.4 (t, ³J_{F-F} = 21.0 Hz, 1F, C_{para}F), -146.5 (d, ³J_{F-F} = 21.7 Hz, 2F, C_{ortho}F) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2438 w, 1647 w, 1628 m, 1578 m, 1514 vs, 1314 m, 1283 s, 1257 s, 1150 m, 1146 m, 1103 s, 1044 s, 991 vs br, 868 s, 764 m, 739 s, 704 m, 638 s, 521 w, 482 m, 446 m, 421 m, 411 m cm⁻¹.

61. Versuch zur Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$

Zu einer Lösung von 0.200 g (0.75 mmol) $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ in 10 ml Toluol werden bei -78°C 0.522 g (1.50 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 12h bei RT und anschließend 4h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle, die dabei entstehen, liefern jedoch nicht interpretierbare NMR-Daten und weisen ein kompliziertes dynamisches Verhalten (vor allem im ^{19}F -Bereich) in der Lösung auf.

62. Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3(\text{NMe}_2)]$ 49



Zu einer Lösung von 0.200 g (0.75 mmol) $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ in 15 ml Toluol werden bei -78°C 0.583 g (2.24 mmol) 2-Pyridyl-pentafluoranilin in 20 ml Toluol zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.491 g (72%)

Hellgelbes mikrokristallines Pulver (Schmp. 201°C)

$\text{C}_{35}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{N}_7\text{Zr}$ (912.78)	Ber.	C	46.06	N	10.74	H	1.99
	Gef.	C	45.54	N	10.23	H	2.00

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 3.12 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.62 (br d, $^2J_{\text{H-H}}=8.8$ Hz, 3H, H-2), 6.02 (br t, $^2J_{\text{H-H}}=6.0$ Hz, 3H, H-4), 6.84 (m, 3H, H-3), 7.36 (br s, 3H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 42.2 (s, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 106.7 (s, C-4), 111.3 (s, C-2), 122.1 (t, $^2J_{\text{C-F}}=17.9$ Hz, C-6), 138.0 (d, $^1J_{\text{C-F}}=244.5$ Hz, C-9), 138.1 (d, $^1J_{\text{C-F}}=249.6$ Hz, C-8), 140.6 (s, C-3), 142.2 (s, C-1), 143.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.7$ Hz, C-7), 168.2 (s, C-5) ppm.

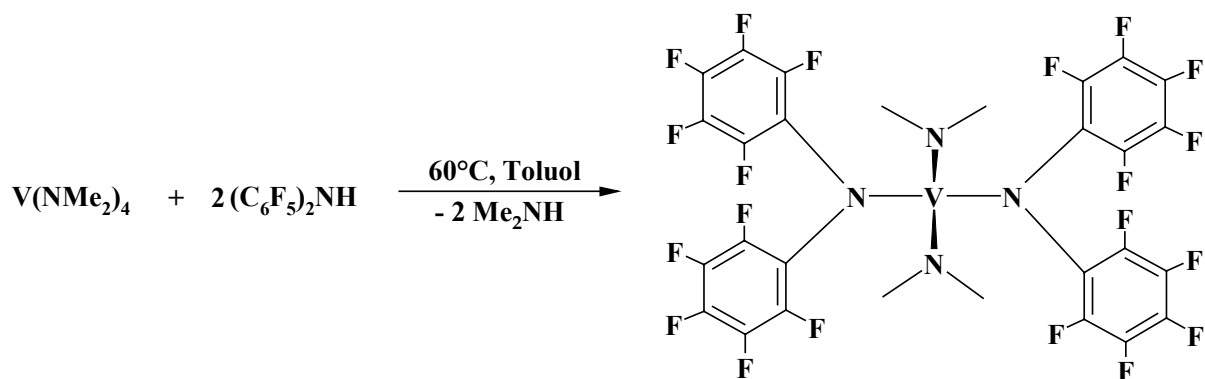
^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -165.5 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, $\text{C}\underline{\text{F}}_{\text{meta}}$), -164.0 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 1F, $\text{C}\underline{\text{F}}_{\text{para}}$), -149.7 (br s, 2F, $\text{C}\underline{\text{F}}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1601 vs, 1503 vs, 1441 vs, 1356 s, 1339 s, 1289 s, 1169 m, 1159 m, 1152 m, 1109 m, 1061 w, 1034 vs, 1022 vs, 993 vs, 934 m, 860 m, 787 m, 766 m, 737 m, 698 w, 650 m, 544 w, 519 w, 492 w, 446 w, 411 w cm^{-1} .

63. Versuch zur Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2]$

Zu einer Lösung von 0.300 g (1.12 mmol) $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ in 10 ml Toluol werden bei RT 0.494 g (1.12 mmol) N,N'-bis-(Pentafluorphenyl)-1,2-diaminobenzol in 10 ml Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Es bilden sich gelbe wasser- und sauerstoffempfindliche Kristalle, die jedoch nicht interpretierbare NMR-Daten liefern und sehr kompliziertes dynamisches Verhalten (vor allem im ^{19}F -Spektrum) in der Lösung aufweisen.

64. Darstellung von $[\text{V}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ 50



Zu einer Lösung von 0.800 g (3.52 mmol) $[\text{V}(\text{NMe}_2)_4]$ in 15 ml Toluol werden bei -78°C 2.485 g (7.04 mmol) DFDPA-H in 20 ml Toluol zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 8h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

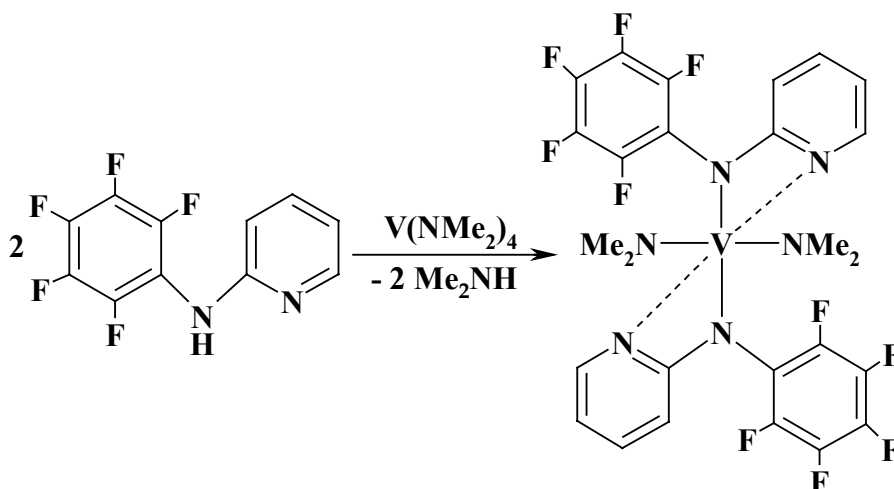
Ausbeute 2.62 g (89%)

Dunkelrotes mikrokristallines Pulver (Schmp. 159°C)

$\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{V}$ (835.34)	Ber.	C	40.26	N	6.71	H	1.45
	Gef.	C	40.00	N	6.74	H	1.60

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2782 w, 2476 w, 1627 m, 1519 vs, 1496 vs, 1305 m, 1175 m, 1148 m, 1137 m, 1030 vs, 1017 vs, 983 s, 940 s, 827 m, 799 m, 722 s, 693 m, 658 m, 619 s, 570 m, 495 m, 465 w, 446 w, 404 s cm^{-1} .

65. Darstellung von $[\text{V}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ **51**



Analog **50** aus 1.832 g (7.04 mmol) 2-Pyridyl-pentafluoranilin und 0.800 g (3.52 mmol) $[\text{V}(\text{NMe}_2)_4]$ in 25 ml Toluol. Das Produkt lässt sich gut aus Pentan umkristallisieren.

Ausbeute 2.15 g (93%)

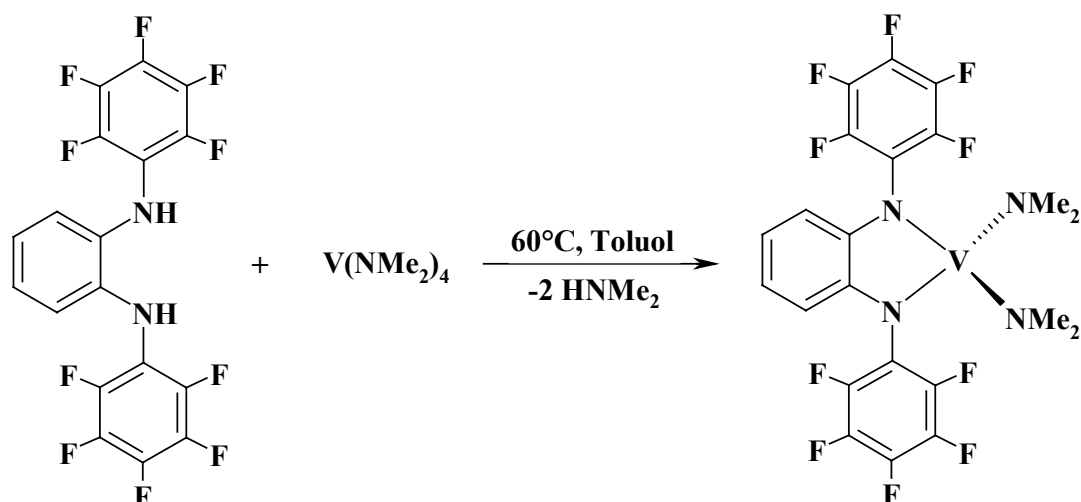
Dunkelrotes mikrokristallines Pulver (Schmp. 161°C)

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_{10}\text{N}_6\text{V}$ (657.42)	Ber.	C	47.50	N	12.78	H	3.07
	Gef.	C	47.31	N	12.56	H	2.99

FD-MS (Hexan): m/z = 658 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 15%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2768 m, 1598 vs, 1507 vs br, 1348 s, 1303 s, 1287 s, 1262 s, 1160 m, 1148 s, 1105 m, 1022 vs, 990 vs, 947 s, 864 s, 764 s, 735 s, 696 s, 648 s, 585 m, 575 m, 517 m, 415 s cm^{-1} .

66. Darstellung von $[V\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2]$ **52**



Analog **50** aus 1.356 g (3.08 mmol) N,N'-bis-(Pentafluorphenyl)-1,2-diaminobenzol und 0.700 g (3.08 mmol) $[V(\text{NMe}_2)_4]$ in 25 ml Toluol. Das Produkt lässt sich aus Pentan fällen, wobei es als amorphes Pulver ausfällt.

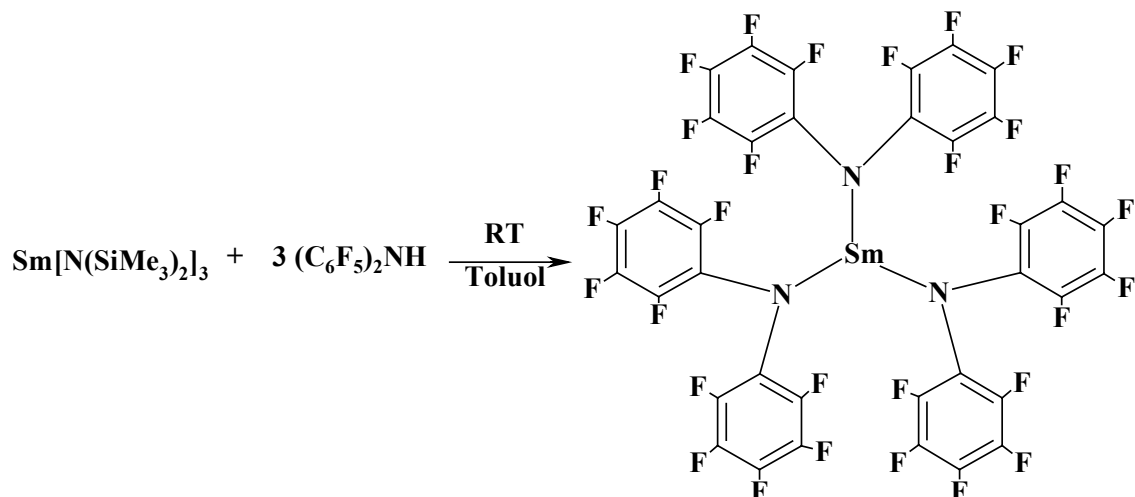
Ausbeute 1.41 g (79%)

Schwarzer Feststoff (Zersetzung $\sim 145^\circ\text{C}$, Verflüssigung des Restes $\sim 186^\circ\text{C}$)

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{V}$ (577.33)	Ber.	C	45.77	N	9.70	H	2.79
	Gef.	C	45.48	N	9.06	H	3.40

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1572$ w, 1499 vs, 1306 w, 1273 m, 1244 w, 1227 w, 1144 m, 1107 m, 1090 m, 1044 m, 1022 s, 1005 s, 991 vs, 955 w, 872 m, 847 w, 804 m br, 737 m, 698 w, 640 w, 484 w cm^{-1} .

67. Darstellung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **53**



Zu einer Lösung von 0.300 g (0.48 mmol) $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in 10 ml Toluol werden bei -70°C 0.498 g (1.43 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol zugegeben. Unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur fällt aus der rot-orangen Reaktionsmischung ein feiner rötlicher Niederschlag des Produktes aus. Dieser wird durch Zentrifugieren und Dekantieren von der Lösung abgetrennt, mit Pentan ($2 \cdot 20$ ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 0.45 g (79%)

Rotes Pulver (vermutliche Zersetzung bei $> 148^\circ\text{C}$, Verflüssigung des Restes 224°C)

$\text{C}_{36}\text{F}_{30}\text{N}_3\text{Sm}$ (1194.72)	Ber. C	36.19	N	3.52
	Gef. C	36.26	N	3.58

^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 133.8$ (br s, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 135.52 (br s, $\underline{\text{C}}_{\text{paraF}}$), 138.11 (br s, $\underline{\text{C}}_{\text{metaF}}$), 140.11 (br s, $\underline{\text{C}}_{\text{orthoF}}$) ppm.

^{19}F -NMR (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -166.4$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.1$ Hz, 1F, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), -162.4 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 21.8$ Hz, 2F, $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), -160.5 (br s, 2F, $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$) ppm.

EI-MS: kein Molpeak, 349 (C_6F_5)₂NH (100%).

FD-MS (Toluol): kein Molpeak, 694 (1%), 23 (100%).

ESI (positiv) (DME): kein Molpeak, 1290 (1%), 119 (100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2721$ vw, 1655 m, 1601 m, 1506 vs br, 1302 s, 1204 s, 1138 w, 1103 s, 1028 vs (ν_{CF}), 1003 vs (ν_{CF}), 959 vs br, 949 s, 828 m, 806 m, 721 m, 714 m, 669 w, 654 m, 600 m, 577 m, 567 m, 492 w cm^{-1} .

68. Darstellung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\text{THF})_2]$ **54**



0.2 g (0.17 mmol) von **53** werden mit 3 ml THF versetzt, 20 min bei RT gerührt und anschließend aus THF-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.21 g (94%)

Graues Pulver (Schmp. 90°C , unter Zersetzung)

$\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{F}_{30}\text{N}_3\text{O}_2\text{Sm}$ (1338.94)	Ber. C	39.47	N	3.14	H	1.20
	Gef. C	39.78	N	3.23	H	1.61

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.17$ (s, 8H, OCH_2CH_2), 3.66 (s, 8H, OCH_2CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 25.0 (s, OCH_2CH_2), 71.3 (br s, OCH_2), 133.1 (s, $\underline{C}_{\text{ipso}}$), 134.6 (dt, $^1J_{\text{C-F}}=249.3$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=13.5$ Hz, $\underline{C}_{\text{meta}}$), 138.0 (d, $^1J_{\text{C-F}}=242.1$ Hz, $\underline{C}_{\text{para}}$), 138.7 (dd, $^1J_{\text{C-F}}=250.6$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=11.8$ Hz, $\underline{C}_{\text{ortho}}$) ppm.

^{19}F -NMR (376.5 MHz, C_6D_6): δ = -167.4 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.2$ Hz, 1F, $\underline{C}_{\text{para}}$), -163.5 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 21.4$ Hz, 2F, $\underline{C}_{\text{meta}}$), -159.8 (br s, 2F, $\underline{C}_{\text{ortho}}$) ppm.

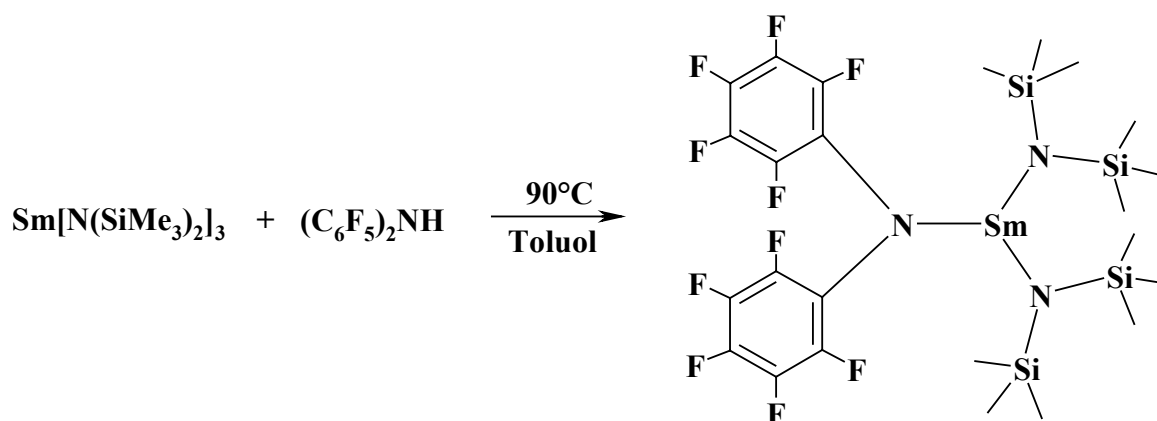
FD-MS: kein Molpeak, 656 (1%), 23 (100%).

EI-MS: kein Molpeak, 349 (C_6F_5) $_2\text{NH}$ (100%), 72 THF (20%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2726 w, 1626 w, 1593 w, 1508 vs, 1306 m, 1188 m, 1177 m, 1168 m, 1107 m, 1026 s (ν_{CF}), 1015 s (ν_{CF}), 976 s, 951 m, 856 m, 824 m, 735 w, 669 w, 652 w, 594 m, 569 m cm^{-1} .

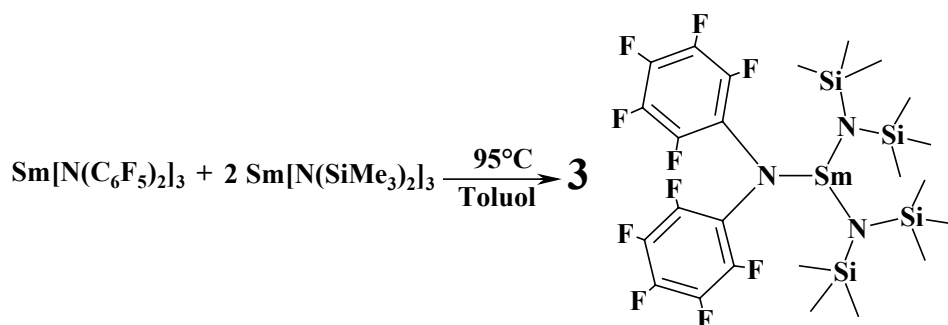
69. Darstellung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ 55

a) ausgehend von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und DFDPA-H



Zu einer Lösung von 0.3 g (0.48 mmol) $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in 10 ml Toluol werden bei -70°C 0.166 g (0.48 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein roter Niederschlag aus der Reaktionslösung ausfällt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 90°C erwärmt und 12h gerührt. Der Niederschlag löst sich dabei wieder auf und es bildet sich ein dunkles Öl. Dies wird durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt und der hellbraune, toluolische Anteil bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.26 g (71%)

b) ausgehend von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **53**

Ein Gemenge aus 0.150 g (0.13 mmol) **53** und 0.159 g (0.25 mmol) $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ wird mit 15 ml Toluol versetzt. Die entstandene rötliche Suspension wird bei 95°C gerührt, wobei sich eine klare hellgelbe Lösung bildet (ca. 2h). Das Lösungsmittel wird im Vakuum komplett entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.275 g (89%)

Weißgraues Pulver (Schmp. 120°C)

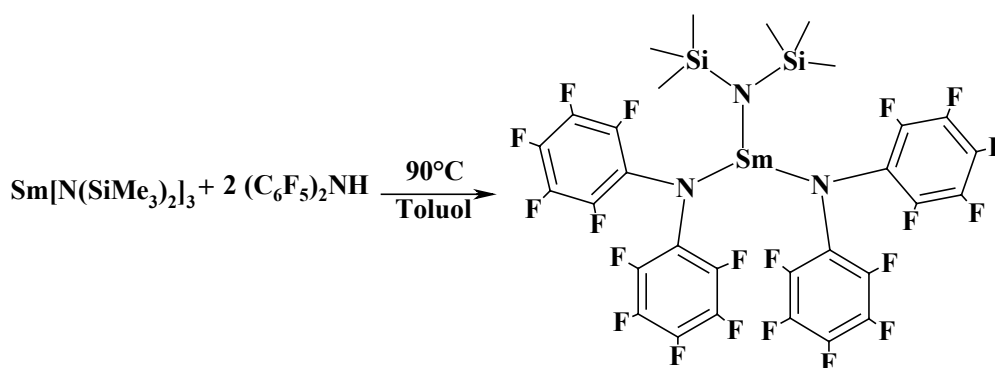
$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{F}_{10}\text{N}_3\text{Si}_4\text{Sm}$ (819.25)	Ber.	C	35.19	N	5.13	H	4.43
	Gef.	C	34.99	N	4.68	H	4.62

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.00$ (br s, 36H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm.

^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.2$ (s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 135.6 (dt, $^1J_{\text{C-F}}=247.2$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=13.2$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}\text{F}$), 139.2 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}\text{F}$), 140.4 (dd, $^1J_{\text{C-F}}=250.2$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=13.2$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}\text{F}$) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -169.1$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.3$ Hz, 1F, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}\text{F}$), -164.5 (br s, 2F, $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}\text{F}$), -162.3 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 22.3$ Hz, 2F, $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}\text{F}$) ppm.

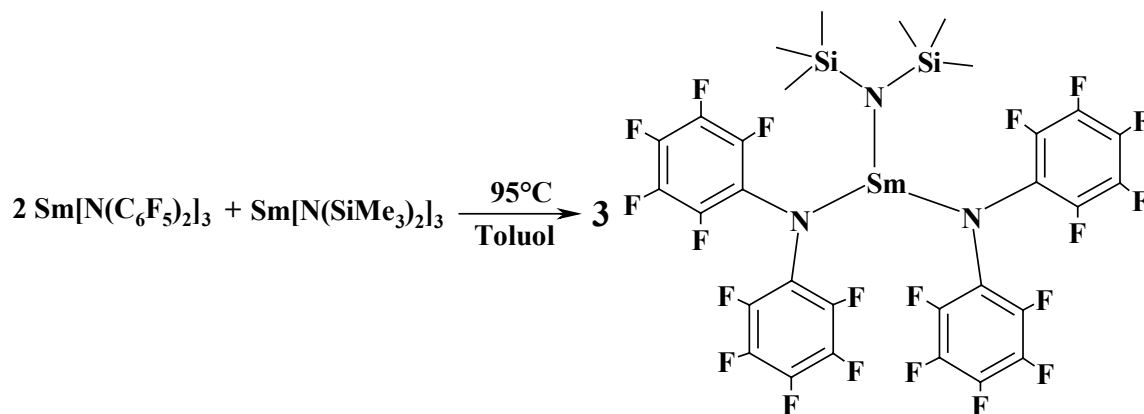
IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1649$ s, 1626 w, 1601 m, 1510 vs, 1250 vs br, 1198 s, 1105 s, 993 vs br, 833 vs br, 766 vs, 754 vs, 712 m, 679 m, 652 s, 604 vs, 563 m, 488 w, 463 w, 444 w cm^{-1} .

70. Darstellung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ **56**a) ausgehend von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und DFDPA-H

Zu einer Lösung von 0.3 g (0.48 mmol) $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in 10 ml Toluol werden bei -70°C 0.332 g (0.96 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein roter Niederschlag aus der Reaktionslösung ausfällt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 90°C erwärmt und 12h gerührt. Der Niederschlag löst sich dabei wieder auf und es bildet sich ein dunkles Öl. Dies wird durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt und der dunkelrote, toluolische Anteil bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.26 g (54%)

b) ausgehend von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ **53**



Ein Gemenge aus 0.300 g (0.25 mmol) **53** und 0.079 g (0.13 mmol) $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ wird mit 15 ml Toluol versetzt. Die entstandene rötliche Suspension wird bei 95°C gerührt, wobei sich eine klare rote Lösung bildet (ca. 3h). Das Lösungsmittel wird im Vakuum komplett entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute 0.284 g (75%)

Dunkelgelbes Pulver (Schmp. 130°C)

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{F}_{20}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Sm}$ (1006.99)	Ber.	C	35.78	N	4.17	H	1.80
	Gef.	C	34.97	N	4.08	H	1.66

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.17$ (s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.2$ (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 135.6 (dt, $^1J_{\text{C-F}}=247.2$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=13.2$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{para}}\text{F}$), 139.2 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}\text{F}$), 140.4 (dd, $^1J_{\text{C-F}}=250.2$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=13.2$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}\text{F}$) ppm.

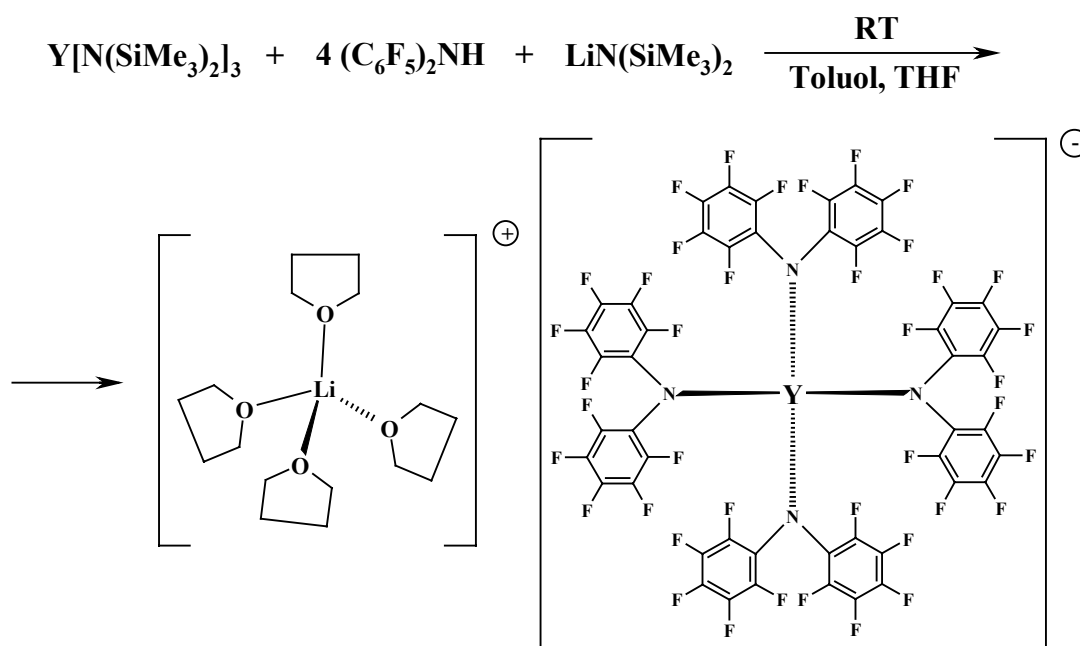
$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -168.18$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22.9$ Hz, 1F, $\underline{\text{C}}\text{F}_{\text{para}}$), -164.08 (br s, 2F, $\underline{\text{C}}\text{F}_{\text{ortho}}$), -161.99 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, 2F, $\underline{\text{C}}\text{F}_{\text{meta}}$) ppm.

FD-MS: kein Molpeak, 380 (100%).

EI-MS: kein Molpeak, 349 – (C₆F₅)₂NH (100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1651 m, 1626 w, 1601 w, 1510 vs, 1306 m, 1256 s, 1203 s, 1140 m, 1107 m, 1028 vs, 1003 vs, 968 s, 864 s, 828 s, 774 s, 712 m, 669 w, 654 m, 615 w, 598 m, 575 w, 565 w, 489 w cm⁻¹.

71. Darstellung von [Li(THF)₄][Y{N(C₆F₅)₂}}₄] 57



Zu einer Lösung von 0.300 g (0.53 mmol) [Y{N(SiMe₃)₂}}₃] in 10 ml Toluol werden bei RT 0.735 g (2.11 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol zugegeben. Es wird 12h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine graue klare Lösung und ein graues Öl an den Wänden des Kolbens bilden. Danach wird die Reaktionsmischung mit 0.088 g (0.53 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 5 ml Toluol versetzt. Nach 4h Rühren bei RT wird die entstandene klare graue Lösung eingengt, mit 1 ml THF versetzt und das Produkt aus dieser Mischung bei –30°C kristallisiert. Zunächst scheidet aus der Lösung dunkelgraues Öl ab, das sehr langsam (1-2 Wochen) kristallisiert. Die Kristalle werden mit 20 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.640 g (68%)

Grauweißes Pulver (Schmp. 148°C, unter Zersetzung)

C ₆₄ H ₃₂ F ₄₀ LiN ₄ O ₄ Y (1776.77)	Ber.	C	43.26	N	3.15	H	1.82
	Gef.	C	42.96	N	3.26	H	1.68

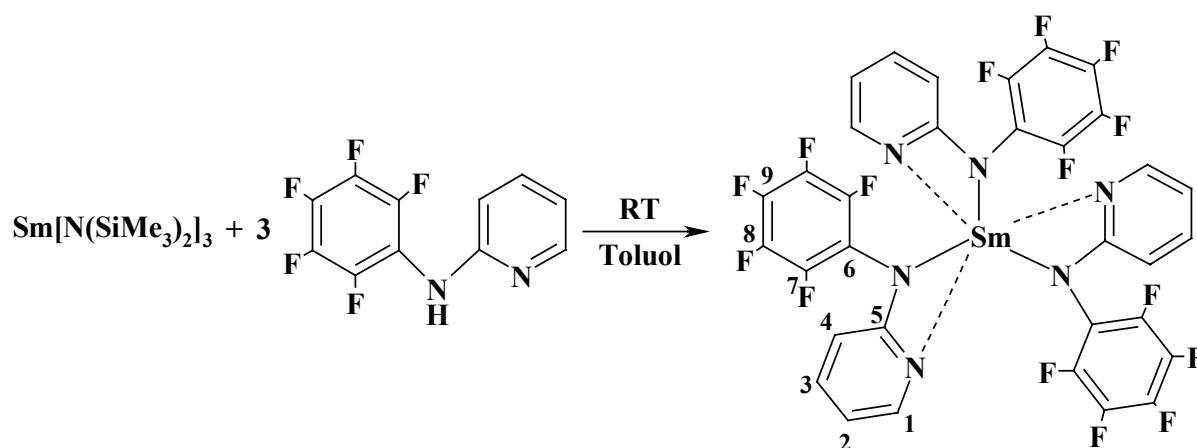
¹H-NMR (400.1 MHz, d⁸-THF): δ = 1.77 (br p, ³J_{H-H}=3.1 Hz, 16H, OCH₂CH₂), 3.62 (br t, ³J_{H-H}=6.0 Hz, 16H, OCH₂CH₂) ppm.

^{13}C -NMR (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 26.4 (s, OCH_2CH_2), 68.2 (s, OCH_2CH_2), 128.6 (s, C_{ipso}), 135.2 (d, $^3J_{\text{C-F}}=245.2$ Hz, C_{para}), 138.5 (d, $^3J_{\text{C-F}}=254.3$ Hz, C_{meta}), 143.0 (d, $^3J_{\text{F-F}}=239.1$ Hz, C_{ortho}) ppm.

^{19}F -NMR (376.4 MHz, d^8 -THF): δ = -172.8 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 21.5$ Hz, 1F, CF_{para}), -167.4 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.6$ Hz, 2F, CF_{meta}), -154.3 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 16.1$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1665 m, 1630 w, 1603 w, 1510 vs, 1487 vs, 1344 w, 1310 m, 1279 m, 1263 m, 1196 m, 1184 m, 1123 w, 1107 m, 1101 m, 1030 vs, 986 vs, 949 vs, 920 s, 883 m, 826 s, 804 m, 708 w, 677 m, 648 m, 596 s, 575 m, 567 m, 488 w, 446 w, 428 w, 413 m cm^{-1} .

72. Darstellung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$ 58



Zu einer Lösung von 0.300 g (0.48 mmol) $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in 10 ml Toluol werden bei -78°C 0.247 g (0.95 mmol) 2-Pyridyl-pentafluoranylamin in 15 ml Toluol zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan (2 · 20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.37 g (84%)

Hellgelbes Pulver (Zersetzung $\sim 273^\circ\text{C}$, Verflüssigung des Restes $\sim 280^\circ\text{C}$)

$\text{C}_{33}\text{H}_{12}\text{F}_{15}\text{N}_6\text{Sm}$ (927.83)	Ber.	C	42.72	N	9.06	H	1.30
	Gef.	C	41.78	N	8.65	H	1.62

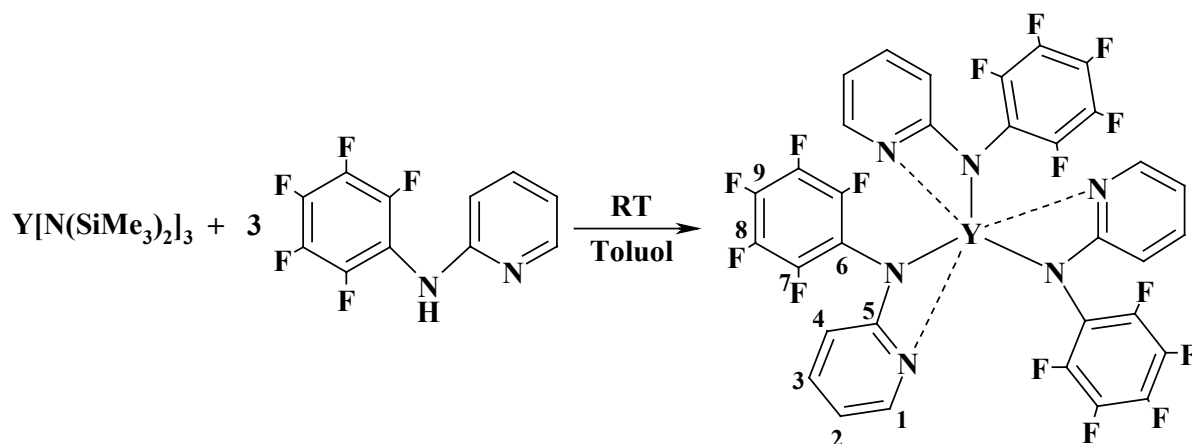
^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.51 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 3H, H-2), 6.96 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, 3H, H-4), 7.60 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 3H, H-3), 8.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 3H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 109.5 (s, C-4), 109.7 (s, C-2), 128.0 (s, C-6), 131.1 (s, C-6), 136.1 (d, $^1J_{\text{C-F}}=246.2$ Hz, C-9), 139.2 (d, $^1J_{\text{C-F}}=246.3$ Hz, C-8), 140.4 (s, C-3), 143.5 (d, $^1J_{\text{C-F}}=237.0$ Hz, C-7), 146.2 (s, C-1), 180.0 (s, C-5) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -163.6$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.7$ Hz, 1F, $C\text{E}_{\text{para}}$), -160.6 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 2F, $C\text{E}_{\text{meta}}$), -144.1 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 2F, $C\text{E}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1601$ s, 1553 w, 1514 vs, 1497 vs, 1478 vs, 1435 s, 1339 m, 1323 m, 1308 m, 1290 w, 1161 m, 1107 m, 1024 s, 991 s, 984 s, 855 w, 789 w, 774 w, 764 m, 733 w, 692 w, 409 m cm^{-1} .

73. Darstellung von $[\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$ 59



Zu einer Lösung von 0.200 g (0.35 mmol) $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in 10 ml Toluol werden bei RT 0.274 g (1.05 mmol) 2-Pyridyl-pentafluoranilin in 15 ml Toluol zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan ($2 \cdot 20$ ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.246 g (81%)

Gelbliches Pulver (Zersetzung $\sim 180^\circ\text{C}$, Verflüssigung des Restes $\sim 213^\circ\text{C}$)

$\text{C}_{33}\text{H}_{12}\text{F}_{15}\text{N}_6\text{Y}$ (866.38)	Ber.	C	42.72	N	9.06	H	1.30
	Gef.	C	41.78	N	8.65	H	1.62

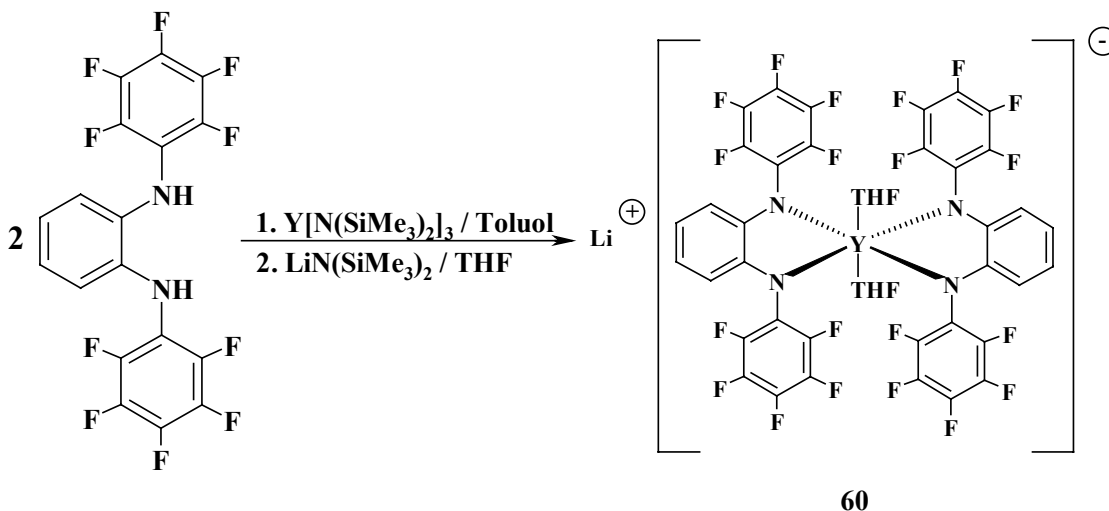
^1H -NMR (400.1 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$): $\delta = 5.97$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, 3H, H-4), 6.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 3H, H-4), 7.24 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 3H, H-3), 7.46 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz, 3H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100.8 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$): $\delta = 107.8$ (s, C-4), 109.6 (s, C-2), 126.5 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 12.8$ Hz, C-6), 135.2 (br s, C-9), 137.6 (br s, C-8), 139.8 (s, C-3), 142.6 (br s, C-7), 144.9 (s, C-1), 168.4 (s, C-5) ppm.

^{19}F -NMR (376.4 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$): $\delta = -171.2$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 21.4$ Hz, 1F, $C\text{E}_{\text{para}}$), -168.1 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.8$ Hz, 2F, $C\text{E}_{\text{meta}}$), -149.5 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 21.3$ Hz, 2F, $C\text{E}_{\text{ortho}}$) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1605 m, 1556 w, 1507 vs, 1498 vs, 1348 m, 1306 m, 1285 w, 1260 m, 1157 m, 1091 s br, 1020 vs, 989 vs, 856 w, 798 s br, 771 m, 736 w, 722 w, 692 w, 513 w cm^{-1} .

74. Darstellung von $\text{Li}[\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})_2]$ **60**



Ein Gemenge aus 0.300 g (0.53 mmol) $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und 0.463 g (1.05 mmol) N,N'-bis-(Pentafluorphenyl)-1,2-diaminobenzol wird mit 15 ml Toluol versetzt, wobei eine tiefgrüne Lösung entsteht. Die Reaktionsmischung wird 4h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend werden zu der Lösung 0.088 g (0.53 mmol) $\text{Li}(\text{NSiMe}_3)_2$ in 5 ml THF zugegeben. Es fällt ein grünlicher Niederschlag aus, der sich nach ca. 10 min wieder auflöst, wobei eine hellgrüne Lösung entsteht. Nach 4h Rühren bei RT werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 25 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Das Produkt ist extrem empfindlich, beim Kontakt mit Luft zersetzt sich innerhalb von wenigen Sekunden.

Ausbeute 0.510 g (86%).

Hellgrünes Pulver (Zersetzungspunkt 198°C)

C₄₄H₂₄F₂₀LiN₄O₂Y (1116.52)	Ber.	C	47.33	N	5.02	H	2.17
	Gef.	C	46.66	N	4.90	H	2.37

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.77 (p, $^3J_{\text{H-H}}=3.3$ Hz, 8H, OCH_2CH_2), 3.62 (t, $^3J_{\text{H-H}}=6.5$ Hz, 8H, OCH_2CH_2), 5.86 (m, 4H, H-3), 6.11 (m, 4H, H-2) ppm.

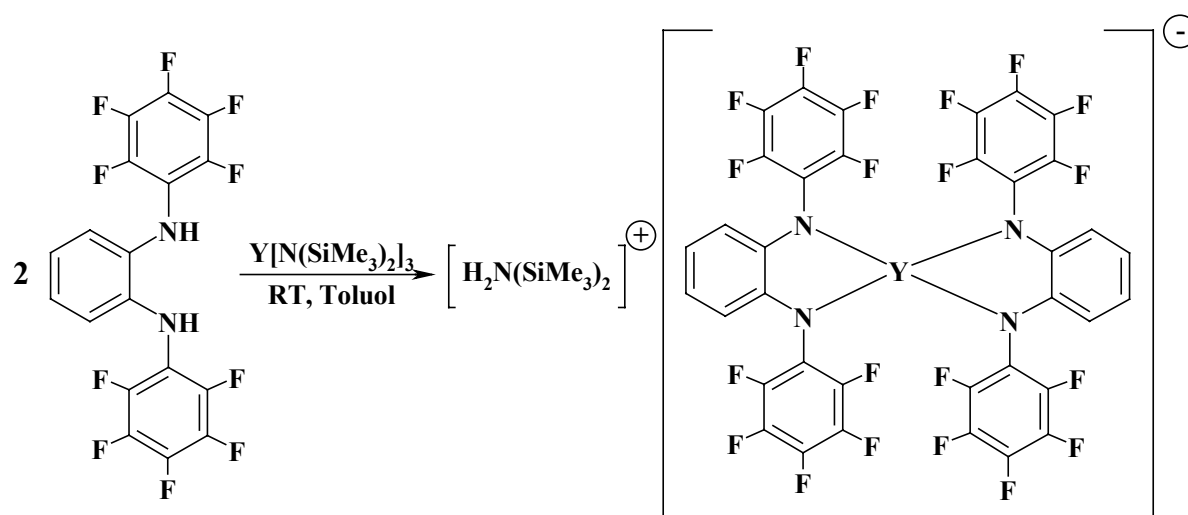
¹H-NMR (400.1 MHz, d⁸-THF): δ = 2.82 (br d, $^2J_{\text{P-H}}=12.7$ Hz, 3H, Ph_3PCCH_3), 5.86 (m, 4H, H-3), 6.09 (m, 4H, H-2), 7.66 (m, 12H, $\text{Ph-CH}_{\text{ortho}}$, $\text{Ph-CH}_{\text{meta}}$), 7.81 (br s, 3H, $\text{Ph-CH}_{\text{para}}$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, d^8 -THF): δ = 26.3 (s, OCH_2CH_2), 68.2 (s, OCH_2CH_2), 111.6 (s, C-2), 116.6 (s, C-3), 130.6 (t, $^2J_{\text{C-F}}=13.9$ Hz, C-4), 134.8 (dt, $^1J_{\text{C-F}}=241.3$ Hz, $^3J_{\text{C-F}}=14.1$ Hz, C-7), 139.0 (dt, $^1J_{\text{C-F}}=249.0$ Hz, $^3J_{\text{C-F}}=12.5$ Hz, C-6), 144.4 (d, $^1J_{\text{C-F}}=234.7$ Hz, C-5), 145.7 (s, C-1) ppm.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, d^8 -THF): δ = -169.9 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 1F, CF_{para}), -163.6 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 2F, CF_{meta}), -145.9 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25.4$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1574 m, 1508 vs, 1492 vs, 1448 vs, 1299 m, 1285 m, 1260 s, 1237 s, 1221 s, 1151 w, 1119 m, 1098 s, 1053 s, 1039 s, 998 vs, 925 w, 838 m, 799 s br, 741 s, 631 w, 598 w, 419 vs cm^{-1} .

75. Darstellung von $[\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2]$ 61



Zu einer Lösung von 0.300 g (0.53 mmol) $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in 10 ml Toluol werden bei RT 0.463 g (1.05 mmol) N,N'-bis-(Pentafluorphenyl)-1,2-diaminobenzol in 10 ml Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbt sich innerhalb von 30 min grün. Nach 4h Rühren bei Raumtemperatur werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand sorgfältig getrocknet.

Ausbeute 0.586 g (98%)

Weißgrünliches Pulver (Zersetzung $> 170^\circ\text{C}$)

$\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{F}_{20}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Y}$ (1127.77)	Ber.	C	44.73	N	6.21	H	2.50
	Gef.	C	43.83	N	6.27	H	2.22

^1H -NMR (400.1 MHz, d^8 -THF): δ = 0.11 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.14, 6.47, 6.81, 6.90 (m, m, m, m, 4H, 4H, 4H, 4H, CH_{Ar}), 6.98 (s, 4H, $\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.13 (s, 1H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 5.91-6.86 (m, 3H, CH_{Ar} , $\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.29 (s, 1H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 5.41-6.95 (m, 3H, CH_{Ar} , $\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$): δ = 1.3 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 113.0, 119.5, 119.7, 123.8 (s, s, s, s, C_{ArH}), 135.4, 138.2, 140.1, 140.3, 142.6, 144.9 (C_{ArF}) ppm.

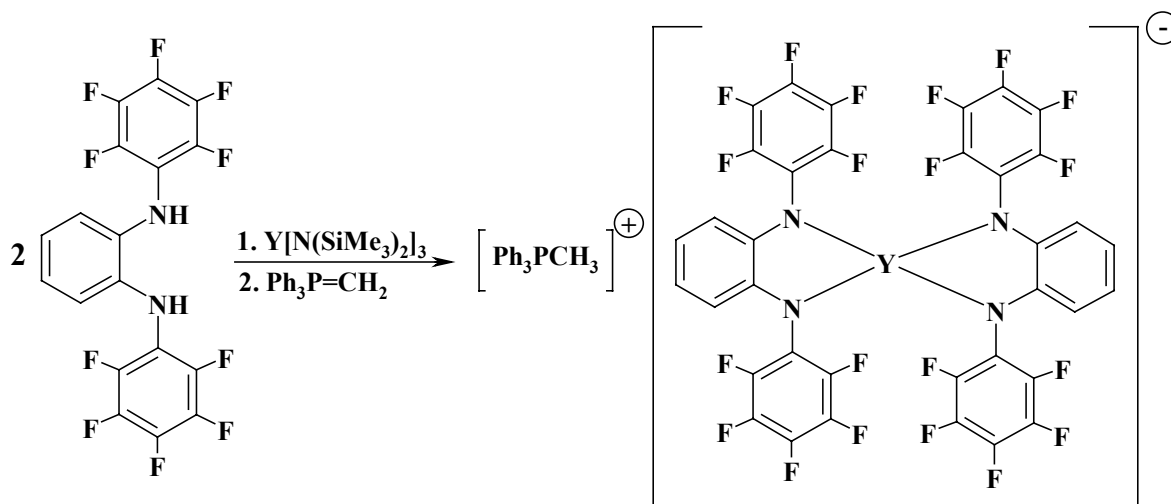
$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$): δ = -169.5 (tt, $^3J_{\text{F-F}} = 21.8$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 3.7$ Hz, 1F, CF_{para}), -168.7 (tt, $^3J_{\text{F-F}} = 21.5$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 3.7$ Hz, 1F, CF'_{para}), -166.0 (m, 2F, CF_{meta}), -165.1 (m, 2F, CF'_{meta}), -153.1 (br d, $^3J_{\text{F-F}} = 20.7$ Hz, 2F, CF_{ortho}), -150.4 (br d, $^3J_{\text{F-F}} = 19.7$ Hz, 2F, $\text{CF}'_{\text{ortho}}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, CD_2Cl_2): δ = (-168.0) - (-146.0) (m, CF_{Ar}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, C_6D_6): δ = (-164.5) - (-144.0) (m, CF_{Ar}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3327 m, 3302 m, 1628 w, 1597 m, 1582 m, 1522 vs br, 1310 s, 1277 s, 1256 s, 1229 m, 1196 m, 1181 w, 1163 w, 1146 w, 1130 m, 1096 s, 1040 s, 988 vs br, 953 vs, 856 w, 842 w, 822 w, 774 m, 756 m, 747 s, 731 w, 719 w, 694 w, 687 w, 669 w, 637 m, 586 w, 521 w, 486 w, 471 w, 453 w, 440 w cm^{-1} .

76. Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2]$ 62



Ein Gemenge aus 0.300 g (0.53 mmol) $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und 0.463 g (1.05 mmol) N,N'-bis-(Pentafluorphenyl)-1,2-diaminobenzol mit 15 ml Toluol versetzt, wobei eine tiefgrüne Lösung entsteht. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend werden zu der Lösung 0.145 g (0.53 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 10 ml Toluol zugegeben. Es fällt ein öliger Niederschlag aus, der sich nach ca. 10 min wieder auflöst, wobei eine hellgrüne Lösung entsteht. Nach 12h Rühren bei RT werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile im

Vakuum entfernt, der Rückstand mit 25 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Das Produkt ist extrem empfindlich, beim Kontakt mit Luft zersetzt es sich innerhalb von wenigen Sekunden.

Ausbeute 0.640 g (89%)

Grünes Pulver (Zersetzungspunkt 147°C)

C₅₅H₂₆F₂₀N₄PY (1242.69)	Ber.	C	53.16	N	4.51	H	2.11
	Gef.	C	53.28	N	4.51	H	2.77

¹H-NMR (400.1 MHz, d⁸-THF): δ = 2.82 (br d, $^2J_{P-H}$ =12.7 Hz, 3H, Ph₃PCH₃), 5.86 (m, 4H, H-3), 6.09 (m, 4H, H-2), 7.66 (m, 12H, Ph-CH_{ortho}, Ph-CH_{meta}), 7.81 (br s, 3H, Ph-CH_{para}) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, d⁸-THF): δ = 8.4 (d, $^1J_{C-P}$ =53.9 Hz, Ph₃PCH₃), 111.6 (s, C-2), 116.6 (s, C-3), 120.7 (d, $^1J_{C-P}$ =88.5 Hz, Ph-C_{ipso}), 130.6 (t, $^2J_{C-F}$ =13.2 Hz, C-4), 131.1 (br s, Ph-C_{meta}), 134.1 (d, $^1J_{C-P}$ =10.2 Hz, Ph-C_{ortho}), 134.9 (d, $^1J_{C-F}$ =233.9 Hz, C-7), 136.0 (br s, Ph-C_{para}), 139.0 (dt, $^1J_{C-F}$ =241.1 Hz, $^2J_{C-F}$ =17.3 Hz, C-6), 144.6 (d, $^1J_{C-F}$ =239.1 Hz, C-5), 145.8 (s, C-1) ppm.

³¹P-NMR (161.9 MHz, d⁸-THF): δ = 22.9 (s, 1P, Ph₃PCH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, d⁸-THF): δ = -174.6 (t, $^3J_{F-F}$ = 21.6 Hz, 1F, CF_{para}), -168.3 (t, $^3J_{F-F}$ = 21.4 Hz, 2F, CF_{meta}), -150.7 (d, $^3J_{F-F}$ = 23.8 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1624 w, 1578 m, 1491 vs br, 1441 vs br, 1339 w, 1300 m, 1281 m, 1250 vs, 1231 s, 1198 m, 1142 m, 1117 s, 1101 s, 1055 m, 995 vs br, 893 s, 855 m, 837 w, 741 vs, 689 s, 631 s, 598 m, 584 m, 554 w, 509 m, 500 m, 486 m, 446 w, 411 w cm⁻¹.

Ethenpolymerisation

Allgemeine Arbeitsvorschrift (I) zur Ethenpolymerisation im 120-ml Maßstab

Apparaturbeschreibung und Ansetzen der Lösungen

Die Versuchsanordnung besteht aus einem 250 ml Glasreaktor, der in einen Temperiermantel eingelassen ist. Die Zufuhr des Monomeren erfolgt über zwei Aufbereitungssäulen, wovon eine mit aktiviertem Cu-Katalysator (R3-11G-Kat, Fa. BASF) zur Eliminierung von

Sauerstoff und nachgeschalteter Säule mit Molsieb 3\AA befüllt ist. Der Autoklav besitzt eine Druckspritze von 120 mL Volumen.

Die Lösungen der Katalysatorvorstufen wurden unmittelbar vor den Polymerisationsexperimenten hergestellt und nicht aufbewahrt.

MAO wurde als 30%ige Lösung in Toluol von Fa. Crompton bezogen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vollständig entfernt, dabei wurde das MAO gleichzeitig vom AlMe_3 befreit. Das hierbei erhaltene farblose mikrokristalline MAO kann über Monate in einer Glovebox gelagert werden. Für die Versuche in der Homopolymerisation wurden 2.9 g (500 mmol) MAO in der Glovebox eingewogen und mit 60 ml Toluol versetzt. Es löst sich beim Schütteln innerhalb von wenigen Minuten. Auf gleiche Art und Weise wurden auch die Lösungen von Katalysatorvorstufen in 60 ml Toluol vorbereitet.

Versuchsvorschrift

Die Polymerisationsanlage wird 30 min lang bei 60°C evakuiert. Wurde die Anlage während der letzten 24 h nicht benutzt, ist es wichtig, sie vorab bis zu den Monomeraufbereitungssäulen zu evakuieren. Wenn die Anlage aber noch länger nicht im Betrieb war, wird es empfohlen, auch die Monomeraufbereitungssäulen für ca. 20 min zu evakuieren und mit frischen Ethen zu versetzen.

Nach dem Evakuieren wird die Polymerisationsanlage direkt mit 1.3 bar Ethen versetzt. Die MAO-Lösung wird in dem mit Ethen gespülten Reaktor vorgelegt. Dann wird die Lösung der Katalysatorvorstufe im Ethen-Gegenstrom in die Druckspritze überführt. Vor dem Öffnen der Druckspritze wird das Reaktorsystem durch Verschließen der Verbindungen zur Druckspritze vollständig abgetrennt. Die Zufuhr des Ethengegenstroms zur Druckspritze erfolgt also nicht über das Rührgefäß.

Nachdem die beiden Komponenten vorgelegt sind, wird der Glasautoklav auf 60°C temperiert und das System ca. 2-3 min mit 2 bar Ethen gesättigt. Anschließend wird die Polymerisation durch Injektion des Metallkomplexes zum MAO gestartet. Nach 40 min wird die Reaktion durch Einspritzen von 20 ml Ethanol abgebrochen und das Reaktionsgemisch mit dem ausgefallenen Polymer mit ca. 300 ml salzsaurem Ethanol versetzt. Das Polyethylen wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 60°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Bei sehr aktiven Katalysatoren kann es vorkommen, dass schon nach einer kurzen Zeit das Rühren durch die große Menge des Polymeren behindert wird. In diesem Fall ist die Reaktion vorzeitig abgebrochen.

Titan-Halbsandwichkomplexe in der Ethenpolymerisation

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Als Cokatalysator wurde in allen Fällen vom AlMe_3 befreites und in Toluol wieder gelöstes MAO eingesetzt. Jedes Experiment wurde zur Überprüfung seiner Reproduzierbarkeit einmal wiederholt.

Es wurden folgende Katalysatoren in der Ethenpolymerisation getestet:

$[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4^i\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ **St. 1**

$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NP}^i\text{Bu}_3)\text{Cl}_2]$ **St. 2**

$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ **37**

$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ **38**

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{CHPh}_3)\text{Cl}_2]$ **1**

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CHPh}_3)\text{Cl}_2]$ **2**

[Katalysator]	Einwaage (mg)	ΔT (°C)	Farb- änderung	Ausbeute (g)	Aktivität (kg/mol h bar)	Schmelz- punkt (°C)
St. 1	41	76	weiß	41.2	123.6	130.7
		71	gelb	37.6	112.8	
St. 2*	40	50	gelb	18.8	225.6	141.6
		48	grün	17.9	214.8	
37	53	22	gelb	10.2	30.6	129.7
		20	grün	9.8	29.4	
38	44	18	orange	4.5	13.5	130.8
		18	grün	4.1	12.3	
1	53	17	rötlich	5.3	15.9	136.7
		19	gelb	4.8	14.4	
2	46	59	rötlich	19.1	57.4	137.2
		56	gelb	18.7	56.1	

* Bem.: Aufgrund der hohen Aktivität wurde die Polymerisation bereits nach 10 min abgebrochen

Tab. 39: Titan-Halbsandwichkomplexe in der Ethenpolymerisation ($[\text{CpTiRCl}_2]$ (100 μmol), MAO (2.90 g, 50 mmol, 50 eq.), 5 bar Ethen, 120 ml Toluol, 40 min, 60°C, Begasungsrührer (1000 U/min)).

Ethen-Propen-Copolymerisation

Allgemeine Arbeitsvorschrift (II) zur Ethen-Propen-Copolymerisation im 120-ml Maßstab

Die Polymerisationen wurden in einem 250 ml Glasautoklaven mit aufgesetzter 100 ml Edelstahldruckspritze mit Tefloneinsatz durchgeführt. Das Reaktionsgefäß ist über ein Dreiwegeventil mit den Reinigungssäulen für die Monomere Ethen und Propen verbunden.

Die Apparatur wird zunächst durch einen Thermostaten auf 60°C temperiert und 30 min auf $5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert. Anschließend wird auf den evakuierten Autoklaven bis zu einem Druck von 1.5 bar nachgereinigtes Propen aufgepresst. Im Propengegenstrom werden 47 ml absolutisiertes Hexan sowie 2.5 ml einer EASC-Lösung in Hexan ($c = 0.2084$ M, 24 eq) zugegeben.

Die Apparatur wird zunächst unter Propenatmosphäre verschlossen, um die Druckspritze ebenfalls im Propengegenstrom mit 59 ml Hexan und einer DPCEE-Lösung in Hexan ($c = 0.1$ M, 4.4 eq) zu befüllen. Die DPCEE-Lösung wurde durch Verdünnen einer 80%igen Lösung DPCEE in Hexan hergestellt. Anschließend wird das Rührgefäß mit 10 ml einer Lösung der Katalysatorvorstufe mit $C = 2.22$ M versetzt. Nach Verschließen des Autoklaven wird mit Propen bei 3.7 bar und einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min gesättigt, danach auf den Autoklav mit nachgereinigtem Ethen ein Gesamtdruck von 5.6 bar aufgepresst, wobei anschließend die Ethenzufuhr bei diesem konstanten Druck geöffnet bleibt.

Die Katalyse wird bei 40°C durch Injektion des Reaktivators über die Druckspritze gestartet. In der Regel ist je nach Aktivität des Katalysators ein Temperaturanstieg innerhalb des Reaktors um 10-35°C zu beobachten.

Sofern die erhaltene Polymermenge es zulässt, wird 10 min unter konstantem Ethendruck bei 5.6 bar und 1000 U/min mit einem Ankerrührer gerührt. Anschließend wird durch Zugabe von 200 ml 2N HCl in Ethanol das Polymer gefällt. Das ausgefallene Polymer wird 2h gerührt, danach mit 100 ml Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 50°C getrocknet.

Vanadiumkomplexe in der Ethen-Propen-Copolymerisation

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (II) durchgeführt. Als Cokatalysator wurde EASC verwendet. Das Verhältnis Katalysator:EASC:DPCEE betrug jeweils 1:24:4.4, wobei jedes Experiment zur Überprüfung seiner Reproduzierbarkeit einmal wiederholt wurde.

Es wurden folgende Katalysatoren in der Ethenpolymerisation getestet:

[VOCl₃] **St. 1**

[V(NMe₂)₄] **St. 2**

[V{N(C₆F₅)₂}₂(NMe₂)₂] **50**

[V{N(C₆F₅)(NC₅H₄)}₂(NMe₂)₂] **51**

[V{N(C₆F₅)₂-C₆H₄}₂(NMe₂)₂] **52**

[Katalysator]	Einwaage (mg)	ΔT (°C)	Farb- änderung	Ausbeute (g)	Aktivität (kg/mol h bar)
St. 1	3.7	30	lilla	6.4	317.5
		31	gelbgrün	5.7	307.5
St. 2	4.9	32	magenta	5.3	262.9
		29	gelbgrün	5.4	267.8
50	18	32	braun	6.1	302.6
		33	gelbgrün	6.5	322.4
51	14	26	lilla	5.1	253.0
		19	blau	4.7	233.1
52	12.5	14	dunkelgrün	5.3	262.9
		12	blauschwarz	5.1	253.0

Tab. 40: Vanadiumkomplexe in der Kautschukpolymerisation ([V] (21.6 μmol, 1 eq) : EASC (65 mg, 521 μmol, 24 eq) : DPCEE (24 mg, 96 μmol, 4.4 eq), 3.7 bar Propen, Ethenzufuhr bis auf 5.6 bar, 120 ml Hexan, 40°C, 10 min, 1000 U/min).

Ringöffnende-Polymerisation (ROP)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (III) zur Ringöffnende-Polymerisation von ϵ -Caprolacton im 10 ml - Maßstab

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird der Katalysator in 10 ml Toluol vorgelegt. Mittels einer Spritze werden zu der Lösung 0.5 ml (4.7 mmol) ϵ -Caprolacton, das zweimal über CaH_2 getrocknet und destilliert wurde, im Argongegenstrom zugegeben. Nach 10 min wird die Reaktion mit einem ml Methanol abgebrochen. Das Polymer wird mit Methanol ausgefällt, filtriert, in Chloroform wieder aufgelöst und noch einmal durch Zugabe von MeOH ausgefällt. Anschließend wird Poly-Caprolacton durch Filtration von der Lösung abgetrennt und im Ölpumpenvakuum bei RT getrocknet.

Im Laufe der Arbeit hat es sich herausgestellt, dass alle getesteten Verbindungen grundsätzlich zwei Klassen bilden:

- Komplexe, die schon bei RT die katalytische Aktivität besitzen. Es sind Sm- und Y-komplexe, die bei einem Verhältnis Katalysator : Monomer 1 : 500 getestet wurden. Die Konzentration des Katalysators beträgt $C_{\text{Kat}} = 10^{-3}\text{M}$, die des Substrates $C_{\text{CL}} = 0.5\text{M}$. Bei Katalysatoren **12-18**, **53-57** und **60-62** erstarrte die mit einem Magnetrührfisch gerührte Mischung binnen 10 sec zu einem Gel, das nach 10 min aufgearbeitet wurde
- Komplexe, die erst bei höheren Temperaturen aktiv sind. Es sind Ti-, V-, Zr-, Mg- und Al-Verbindungen, die bei dem Verhältnis 1 : 150 getestet wurden.

GPC-Untersuchungen der Polymeren wurden nur dann durchgeführt, wenn die Polymerisationsausbeute größer als 30% betrug.

Serie A.

$[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2]^+ [\{\text{Sm}\{\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2\}_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)\}_2(\mu\text{-N}_3)]^-$	12
$[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	13
$[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	14
$[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$	15
$[\text{Y}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$	16
$[\text{Sm}(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$	17
$[\text{Y}(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$	18

$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$	53
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\text{THF})_2]$	54
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	55
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$	56
$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4]$	57
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$	58
$[\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3]$	59
$\text{Li}[\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})_2]$	60
$[\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2]$	61
$[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2]$	62
$[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$	St.1

Katalysator	Einwaage, mg	Ausbeute, %	M _w	M _n	D
12	24	100	435580	103430	4.21
13	8	100	108277	24387	4.44
14	8	100	265210	73291	3.62
15	9	100	771670	354200	2.18
16	9	100	707410	353860	2.00
17	9	100	399680	160660	2.49
18	9	100	232980	114420	2.04
53	11	100	267070	171200	1.56
54	12	100	371430	214700	1.73
55	7	100	159790	56939	2.81
56	9	100	184420	87590	1.92
57	16	100	207650	123650	1.68
58	8	0	-	-	-
59	8	0	-	-	-
60	10	27	110660	571630	1.94
61	10	100	720830	336530	2.14
62	11	69	233270	114480	2.04
St. 1	18	100	98750	44890	2.21

Tab. 41: Y- und Sm-Komplexe in ROP von ϵ -Caprolacton ([Katalysator] (9.024 μmol) :
Monomer (0.5 ml, 0.515 g, 4.512 mmol) = 1 : 500, 10 min, Toluol, RT)

Serie B.

[Ti(NP ^t Bu ₃)(NMe ₂) ₃]	3
[Ti(NP ^t Bu ₃)(CH ₂ SiMe ₃) ₃]	4
[Ti(NP ^t Bu ₃) ₂ (NMe ₂) ₂]	5
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)Ti(NP ^t Bu ₃)(NMe ₂) ₂]	6
[Zr(NP ^t Bu ₃) ₃ (NMe ₂)]	9
[Zr(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ (NP ^t Bu ₃)(NMe ₂)]	10
[K {N(C ₆ F ₅) ₂ } (DME)]	19
[Li {N(C ₆ F ₅) ₂ } (OEt ₂) ₂]	22
[Mg {N(C ₆ F ₅) ₂ } ₂]	23
[Mg {N(C ₆ F ₅) ₂ } ₂ (OEt ₂) ₂]	24
[Mg {N(C ₆ F ₅)(NC ₅ H ₄) ₂ }]	25
[Mg {(NC ₆ F ₅) ₂ C ₆ H ₄ }]	28
[Al {N(C ₆ F ₅) ₂ } ₂ (CH ₃)]	30
[Al {N(C ₆ F ₅) ₂ } ₃]	31
[Al {N(C ₆ F ₅)(NC ₅ H ₄) ₂ } ₂ (CH ₃)]	32
[Al {N(C ₆ F ₅)(NC ₅ H ₄) ₃ }]	33
[Al {(NC ₆ F ₅) ₂ C ₆ H ₄ } (CH ₃)]	34
[Al {(NC ₆ F ₅) ₂ C ₆ H ₄ } (CH ₃)(OEt ₂) ₂]	35
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)Ti {N(C ₆ F ₅) ₂ } (NMe ₂) ₂]	36
[Ti {N(C ₆ F ₅) ₂ } ₂ (NMe ₂) ₂]	39
[Ti {N(C ₆ F ₅)(NC ₅ H ₄) ₂ } ₂ (NMe ₂) ₂]	40
[Ti {N(C ₆ F ₅)(NC ₅ H ₄) ₃ } (NMe ₂)]	41
[Ti {(NC ₆ F ₅) ₂ C ₆ H ₄ } (NMe ₂) ₂ (NHMe ₂)]	42
[Ti {N(C ₆ F ₅) ₂ } (NP ^t Bu ₃)(NMe ₂) ₂]	43
[Ti {N(C ₆ F ₅) ₂ } ₂ (CH ₃) ₂ (OEt ₂)]	46
[Ti {N(C ₆ F ₅)(NC ₅ H ₄) ₂ } ₂ (CH ₃) ₂]	47
[Ti {(NC ₆ F ₅) ₂ C ₆ H ₄ } (CH ₃) ₂ (OEt ₂)]	48
[Zr {N(C ₆ F ₅)(NC ₅ H ₄) ₃ } (NMe ₂)]	49
[V {N(C ₆ F ₅) ₂ } ₂ (NMe ₂) ₂]	50
[V {N(C ₆ F ₅)(NC ₅ H ₄) ₂ } ₂ (NMe ₂) ₂]	51
[V {(NC ₆ F ₅) ₂ C ₆ H ₄ } (NMe ₂) ₂]	52

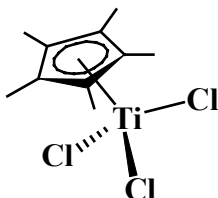
Katalysator	Einwaage, mg	Ausbeute, %	M _w	M _n	D
3	12	25	-	-	-
4	16	33	71882	13418	5.36
5	17	32	11016	4430	2.49
6	13	32	10413	4582	2.27
9	24	7	-	-	-
10	15	51	63566	16149	3.94
19	25	3	-	-	-
22	15	15	-	-	-
23	22	77	38500	12963	2.97
24	8	62	177160	82400	2.15
25	16	61	100390	233230	4.30
28	14	100	96021	63829	1.50
30	22	21	-	-	-
31	32	93	39870	11076	3.60
32	17	35	12517	5111	2.45
33	24	82	94762	10205	9.29
34	14	71	52189	24676	2.12
35	19	74	96067	28608	3.36
36	21	14	29718	16401	1.81
39	25	33	16823	59953	2.81
40	20	87	51165	13866	3.69
41	26	78	125790	16743	7.51
42	20	15	-	-	-
43	21	14	-	-	-
46	26	43	32156	61896	5.20
47	18	96	49562	14011	3.54
48	18	70	48010	14763	3.25
49	27	23	-	-	-
50	20	6	-	-	-
51	20	5	-	-	-
52	18	100	51988	16426	3.17

Tab. 41: *p*- und *d*-Block-Elementkomplexe in ROP von ϵ -Caprolacton ([Katalysator] (30.080 μmol) : Monomer (0.5 ml, 0.515 g, 4.512 mmol) = 1 : 150, 24 h, Toluol, 120°C)

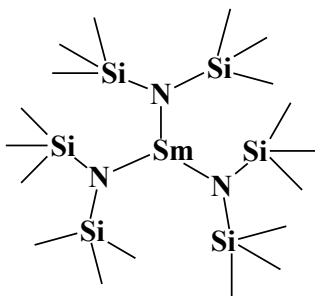
Kristallographischer Anhang

1. Bekannte Verbindungen

1.1 Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_3]$ (Dr. J. Kipke)



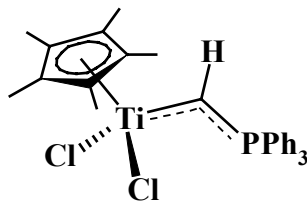
Strukturbezeichnung	sk05
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{Ti}$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	289.47
Kristallgröße/mm ³	$0.40 \times 0.20 \times 0.15$
Kristallhabitus/-farbe	Plättchen, rot
Gitterkonstanten	$a = 872.7(1) \text{ pm}$ $b = 1304.1(1) \text{ pm}$ $c = 1149.4(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99.694(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m ³	$1289.5(1) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.491
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.38 \leq T \leq 24.95^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	2385
Zahl der unabhängigen Reflexe	2267 [$R_{\text{int}} = 0.0240$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2083 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	133
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0392
wR2 (sämtliche Daten)	0.1121
Restelektronendichte/e/m ³	$0.556 \cdot 10^{30} / -0.762 \cdot 10^{30}$

1.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (Dr. K. Harms)

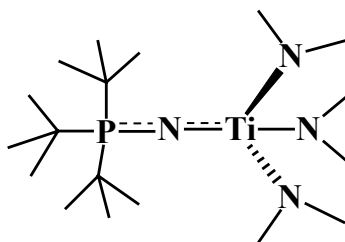
Identification code	kv23	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.33 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Crystal system	Trigonal	
Space group	$P \bar{3} 1 c$	$Z = 2$
Unit cell dimensions	$a = 16.490(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.490(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 8.3485(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
Volume	1966.0(5) Å ³	
Empirical formula	C ₂₃ H ₆₆ N ₃ Si ₆ Sm	
Formula weight	703.68	
Density (calculated)	1.189 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.691 mm ⁻¹	
F(000)	742	
Diffractometer type	STOE IPDS-II	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.43 to 25.00°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 13, -8 ≤ l ≤ 9	
Data collection software	STOE Win-Expose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	STOE Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	8938	
Independent reflections	1156 [R(int) = 0.1164]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Observed reflections	786 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	1156	
Extinction coefficient	X = 0.0144(17)	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9053 and 0.6053	
Largest diff. peak and hole	0.498 and -0.615 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotropic U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	1156 / 0 / 99	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
R index (all data)	wR2 = 0.1211	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0635	

2. Neue Verbindungen

2.1 Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}_2]$ 1 (Dr. K. Harms)

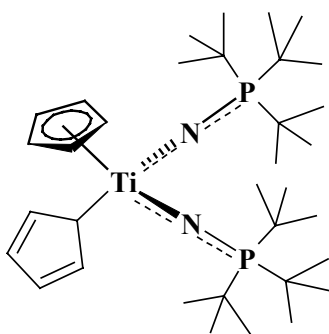


Identification code	kv10
Habitus, colour	Plate, red
Crystal size	0.39 x 0.12 x 0.05 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	$Z = 4$ $a = 10.3913(11) \text{ \AA}$ $b = 16.4781(18) \text{ \AA}$ $c = 15.5430(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102.551(9)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2597.8(5) Å ³
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₁ Cl ₂ P Ti
Formula weight	529.31
Density (calculated)	1.353 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.613 mm ⁻¹
F(000)	1104
Diffractometer type	Stoe IPDS-II
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.82 to 24.96°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -18 ≤ l ≤ 18
Data collection software	Stoe Win-Expose (X-Area)
Cell refinement software	Stoe Win-Cell (X-Area)
Data reduction software	Stoe Win-Integrate (X-Area)
Reflections collected	14306
Independent reflections	4535 [R(int) = 0.0824]
Completeness to theta = 24.96°	99.5 %
Observed reflections	3109 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	4535
Extinction coefficient	X = 0.0004(4)
Absorption correction	None
Largest diff. peak and hole	0.396 and -0.413 e.Å ⁻³
Solution	direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	located, isotropic refinement
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	4535 / 0 / 423
Goodness-of-fit on F ²	0.910
R index (all data)	wR2 = 0.1063 R index conventional
[I > 2σ(I)]	R1 = 0.0425

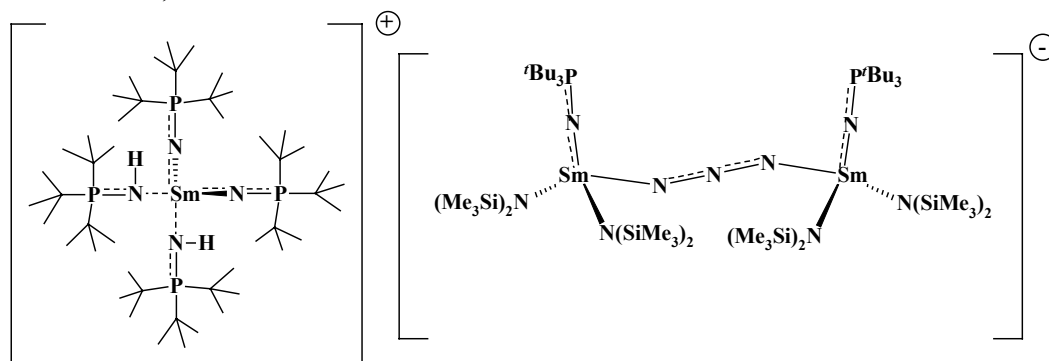
2.2 Kristallstrukturanalyse von $[(t\text{-Bu}_3\text{PN})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ 3 (Dr. K. Harms)

Identification code	kv24	
Habitus, colour	prism, light yellow	
Crystal size	0.24 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Crystal system	Trigonal	
Space group	R 3	Z = 3
Unit cell dimensions	a = 14.370(3) Å	α = 90°.
	b = 14.370(3) Å	β = 90°.
	c = 9.903(3) Å	γ = 120°.
Volume	1771.1(7) Å ³	
Cell determination	4174 reflections	
Empirical formula	C ₁₈ H ₄₅ N ₄ P Ti	
Formula weight	396.45	
Density (calculated)	1.115 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.438 mm ⁻¹	
F(000)	654	
Diffractometer type	STOE IPDS-II	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.63 to 25.00°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 17, -10 ≤ l ≤ 11	
Data collection software	STOE Win-Expose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	STOE Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	4087	
Independent reflections	1366 [R(int) = 0.1248]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Observed reflections	1256 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	1366	
Extinction coefficient	X = 0.011(2)	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9575 and 0.9022	
Flack parameter (absolute struct.)	-0.02(6)	
Largest diff. peak and hole	0.244 and -0.230 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	1366 / 1 / 140	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	
R index (all data)	wR2 = 0.1147	
R index conventional	[I > 2σ(I)] R1 = 0.0479	

2.3 Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ 7 (Dr. K. Harms)

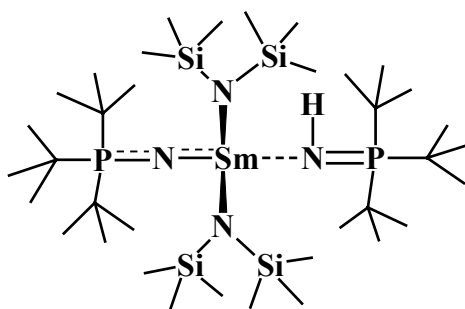


Identification code	kv25
Habitus, colour	plate, light yellow
Crystal size	0.25 x 0.17 x 0.05 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	$a = 13.0247(10) \text{ \AA}$ $b = 16.0010(9) \text{ \AA}$ $c = 17.5526(14) \text{ \AA}$
	$Z = 4$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 105.358(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3527.5(4) Å ³
Cell determination	25411 reflections
Empirical formula	C ₃₄ H ₆₄ N ₂ P ₂ Ti
Formula weight	610.71
Density (calculated)	1.150 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.357 mm ⁻¹
F(000)	1336
Diffractometer type	STOE IPDS-II
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.74 to 25.87°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 21
Data collection software	STOE Win-Expose (X-Area)
Cell refinement software	STOE Win-Cell (X-Area)
Data reduction software	STOE Win-Integrate (X-Area)
Reflections collected	44588
Independent reflections	6816 [R(int) = 0.0610]
Completeness to theta = 25.87°	99.7 %
Observed reflections	4810 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	6816
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9824 and 0.9160
Largest diff. peak and hole	0.201 and -0.284 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Pentadienyl-H's free, others calculated
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	6816 / 0 / 410
Goodness-of-fit on F ²	0.881
R index (all data)	wR2 = 0.0732
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0338

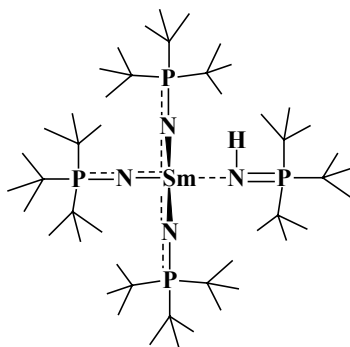
2.4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Sm}(\text{NP}^{\text{t}}\text{Bu}_3)_2(\text{HNP}^{\text{t}}\text{Bu}_3)_2]^+ [\{\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{NP}^{\text{t}}\text{Bu}_3)\}_2(\mu\text{-N}_3)]^- \cdot 12$
(Dr. K. Harms)


Identification code	kv06
Habitus, colour	Prism, colorless
Crystal size	0.36 x 0.30 x 0.30 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	Z = 4
	a = 36.271(4) Å
	b = 16.3496(10) Å
	c = 24.506(2) Å
	α = 90°.
	β = 93.495(12)°.
	γ = 90°.
Volume	14506(2) Å ³
Empirical formula	C ₁₁₀ H ₂₅₂ N ₁₃ P ₆ Si ₈ Sm ₃
Formula weight	2618.84
Density (calculated)	1.199 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.374 mm ⁻¹
F(000)	5564
Diffractometer type	Stoe IPDS-II
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.95 to 25.96°.
Index ranges	-44 ≤ h ≤ 44, -18 ≤ k ≤ 20, -30 ≤ l ≤ 29
Data collection software	Stoe Win-Expose
Cell refinement software	Stoe Cell (X-Area)
Data reduction software	Stoe Integrate (X-Area)
Reflections collected	49250
Independent reflections	14090 [R(int) = 0.0432]
Completeness to theta = 25.96°	99.2 %
Observed reflections	10126 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	14090
Absorption correction	Empirical from equivalent reflections (XPREP)
Max. and min. transmission	0.6834 and 0.6376
Largest diff. peak and hole	0.797 and -0.761 e.Å ⁻³
Solution	direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	geometrical, fixed isotr. U's
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS-II software
Data / restraints / parameters	14090 / 57 / 827
Goodness-of-fit on F ²	0.951
R index (all data)	wR2 = 0.0891
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0363

2.5 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ 13 (Dr. K. Harms)

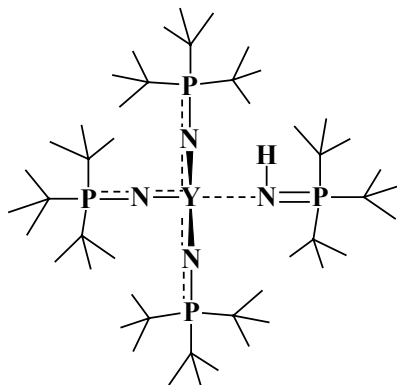


Identification code	kv09a
Habitus, colour	Rhombic, colorless
Crystal size	0.60 x 0.35 x 0.25 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 37.424(2) \text{ \AA}$ $b = 13.1066(6) \text{ \AA}$ $c = 21.0076(10) \text{ \AA}$
	$Z = 8$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.145(7)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	10143.1(9) Å ³
Empirical formula	C ₃₆ H ₉₁ N ₄ P ₂ Si ₄ Sm
Formula weight	904.78
Density (calculated)	1.185 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.342 mm ⁻¹
F(000)	3864
Diffractometer type	Stoe IPDS-II
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.65 to 27.09°
Index ranges	-47 ≤ h ≤ 47, -16 ≤ k ≤ 16, -26 ≤ l ≤ 24
Data collection software	Stoe Win-Expose
Cell refinement software	Stoe Win-Cell
Data reduction software	Stoe Win-Integrate
Reflections collected	50254
Independent reflections	11161 [R(int) = 0.0611]
Completeness to theta = 27.09°	99.6 %
Observed reflections	9659 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	11161
Absorption correction	None
Largest diff. peak and hole	1.109 and -1.610 e.Å ⁻³
Solution	direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotr. U'S
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS-II software
Data / restraints / parameters	11161 / 0 / 449
Goodness-of-fit on F ²	1.083
R index (all data)	wR2 = 0.0942
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326

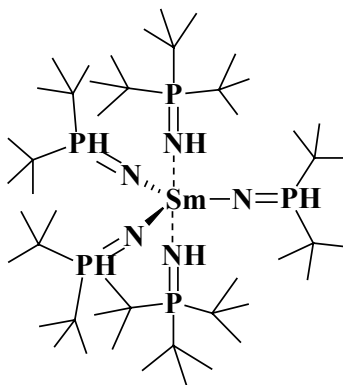
2.6 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Sm}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3(\text{NHP}^t\text{Bu}_3)]$ 15 (Dr. K. Harms)

Identification code	kv26
Habitus, colour	plate, colourless
Crystal size	0.42 x 0.27 x 0.05 mm ³
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>I</i> b a m
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 43.5554(13) Å <i>b</i> = 13.0460(6) Å <i>c</i> = 23.3038(8) Å
	<i>Z</i> = 8 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	13241.8(9) Å ³
Cell determination	8000 reflections
Empirical formula	C _{55.50} H ₁₂₇ N ₄ P ₄ Sm
Formula weight	1124.84
Density (calculated)	1.128 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.017 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	4880
Diffractometer type	IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	153(2) K
Theta range for data collection	2.02 to 25.00°
Index ranges	-50 ≤ <i>h</i> ≤ 46, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell (X-Area)
Data reduction software	STOE Integrate (X-Area)
Reflections collected	35214
Independent reflections	5903 [<i>R</i> (int) = 0.0877]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	98.2 %
Observed reflections	3953 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Reflections used for refinement	5903
Extinction coefficient	<i>X</i> = 0.00018(8)
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9509 and 0.6746
Largest diff. peak and hole	0.778 and -1.391 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotr. <i>U</i> 's
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) DIAMOND 2.1, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	5903 / 473 / 352
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.989
<i>R</i> index (all data)	<i>wR</i> ² = 0.1660
<i>R</i> index conventional [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ¹ = 0.0629

2.6 Kristallstrukturanalyse von $[Y(NP^tBu_3)_3(NHP^tBu_3)]$ 16 (Dr. K. Harms)

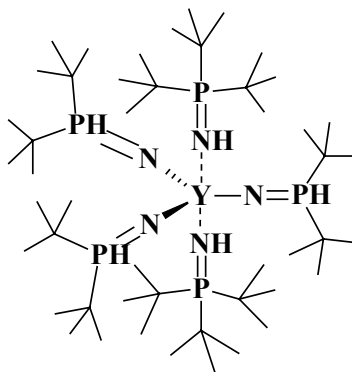


Identification code	kv33
Habitus, colour	plate, colourless
Crystal size	0.30 x 0.24 x 0.06 mm ³
Crystal system	Orthorhombic
Space group	I b a m
Unit cell dimensions	$a = 43.555(3) \text{ \AA}$ $b = 13.0787(9) \text{ \AA}$ $c = 23.398(2) \text{ \AA}$
	$Z = 8$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	13328.5(18) Å ³
Cell determination	13015 peaks with Theta 1.5 to 25°.
Empirical formula	C _{55.50} H ₁₂₇ N ₄ P ₄ Y
Formula weight	1063.40
Density (calculated)	1.060 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.005 mm ⁻¹
F(000)	4696
Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	153(2) K
Theta range for data collection	1.63 to 25.00°.
Index ranges	-51 ≤ h ≤ 49, -15 ≤ k ≤ 15, -27 ≤ l ≤ 27
Data collection software	STOE X-Area
Cell refinement software	STOE X-Area
Data reduction software	STOE X-Area
Reflections collected	37214
Independent reflections	6042 [R(int) = 0.1450]
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %
Observed reflections	3097 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	6042
Absorption correction	None
Largest diff. peak and hole	0.538 and -0.425 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calc. positions, fixed isotr. U's
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	6042 / 467 / 351
Goodness-of-fit on F ²	0.909
R index (all data)	wR2 = 0.2050
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0772

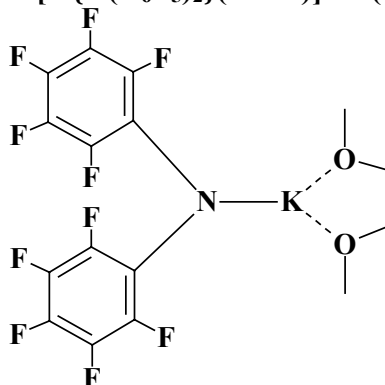
2.7 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Sm}(\text{HNP}^t\text{Bu}_3)_2(\text{NHP}^t\text{Bu}_2)_3]$ 17 (Dr. K. Harms)

Identification code	kv21
Habitus, colour	prism, colourless
Crystal size	0.45 x 0.42 x 0.24 mm ³
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P n m a
Unit cell dimensions	$a = 24.0568(13) \text{ \AA}$ $b = 20.6834(10) \text{ \AA}$ $c = 13.6529(9) \text{ \AA}$
	$Z = 4$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	6793.4(7) Å ³
Cell determination	8000 peaks with Theta 1.5 to 26°.
Empirical formula	C ₅₃ H ₁₂₅ N ₅ P ₅ Sm
Formula weight	1137.78
Density (calculated)	1.112 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.015 mm ⁻¹
F(000)	2460
Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.96 to 25.00°.
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -24 ≤ k ≤ 24, -16 ≤ l ≤ 16
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate
Reflections collected	47618
Independent reflections	6159 [R(int) = 0.0535]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Observed reflections	4192 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	6159
Absorption correction	None
Largest diff. peak and hole	1.263 and -0.603 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotropic U's
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	6159 / 0 / 393
Goodness-of-fit on F ²	0.899
R index (all data)	wR2 = 0.0985
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0378

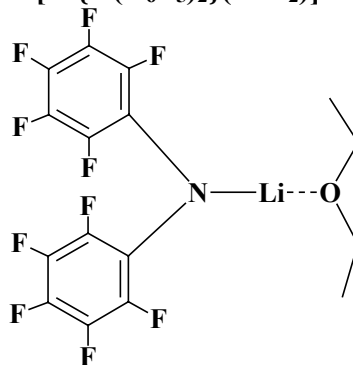
2.8 Kristallstrukturanalyse von $[Y(HNP^tBu_3)_2(NHP^tBu_2)_3]$ 18 (Dr. K. Harms)



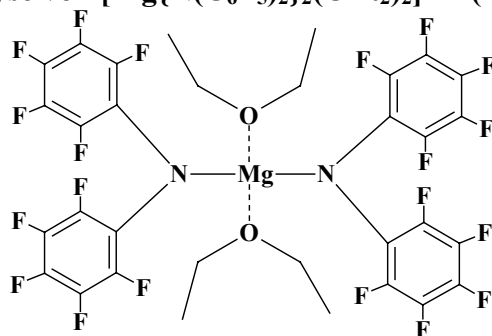
Identification code	kv35
Habitus, colour	prism, colourless
Crystal size	0.39 x 0.27 x 0.09 mm ³
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P n m a
Unit cell dimensions	$a = 23.8977(13) \text{ \AA}$ $b = 20.5145(15) \text{ \AA}$ $c = 13.6069(8) \text{ \AA}$
	$Z = 4$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	6670.8(7) Å ³
Cell determination	32911 peaks with Theta 1.5 to 24°.
Empirical formula	C ₅₃ H ₁₂₅ N ₅ P ₅ Y
Formula weight	1076.34
Density (calculated)	1.072 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.027 mm ⁻¹
F(000)	2368
Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	123(2) K
Theta range for data collection	1.70 to 25.00°.
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 27, -24 ≤ k ≤ 24, -16 ≤ l ≤ 16
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)
Reflections collected	50141
Independent reflections	6059 [R(int) = 0.0783]
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %
Observed reflections	4177 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	6059
Absorption correction	None
Largest diff. peak and hole	0.697 and -0.447 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotr. U's
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) DIAMON 2.1, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	6059 / 0 / 393
Goodness-of-fit on F ²	1.029
R index (all data)	wR2 = 0.1807
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0677

2.9 Kristallstrukturanalyse von $[K\{N(C_6F_5)_2\}(DME)]$ 19 (Dr. J. Kipke)

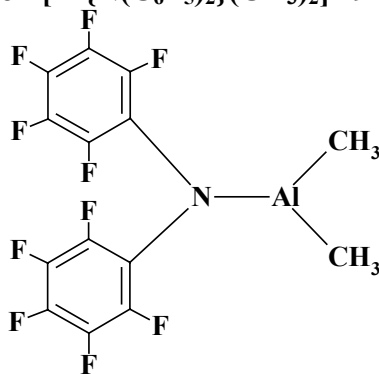
Strukturbezeichnung	sk02
Summenformel	$C_{16}H_{10}F_{10}KNO_2$
Molekulargewicht/g mol ⁻¹	477.35
Kristallgröße/mm ³	$0.33 \times 0.33 \times 0.12$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, farblos
Gitterkonstanten	$a = 1111.0(1) \text{ pm}$ $b = 1481.8(1) \text{ pm}$ $c = 1182.1(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 112.945(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	8000
Zellvolumen V/m ³	$1792.1(2) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/mg/m ³	1.769
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	293(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.32 \leq T \leq 25.95^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	14043
Zahl der unabhängigen Reflexe	3334 [$R_{\text{int}} = 0.0368$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2444 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden (SIR97)
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	274
Verwendete Rechenprogramme	SIR97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0275
wR2 (sämtliche Daten)	0.0645
Restelektronendichte/e/m ³	$0.235 \cdot 10^{30} / -0.274 \cdot 10^{30}$

2.10 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{OEt}_2)]$ 22 (Dr. K. Harms)

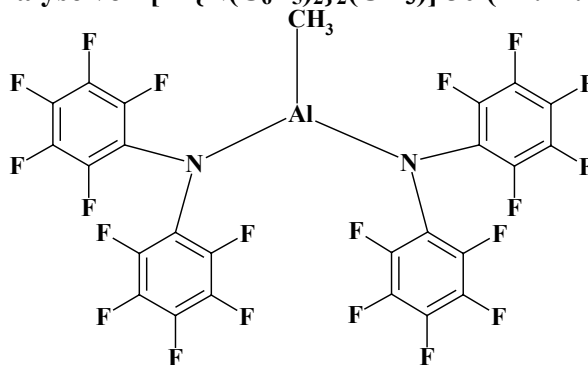
Identification code	kv22	
Habitus, colour	needle, colourless	
Crystal size	0.54 x 0.15 x 0.03 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 10.9075(7) Å	α = 90°.
	b = 19.2392(15) Å	β = 96.550(8)°
	c = 16.6373(13) Å	γ = 90°.
Volume	3468.6(4) Å ³	
Empirical formula	C ₆₄ H ₄₀ F ₄₀ Li ₄ N ₄ O ⁴	
Formula weight	1716.76	
Density (calculated)	1.644 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.175 mm ⁻¹	
F(000)	1712	
Diffractometer type	STOE IPDS	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.12 to 25.00°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 22, -19 ≤ l ≤ 19	
Data collection software	STOE Expose	
Cell refinement software	STOE Cell	
Data reduction software	STOE Integrate	
Reflections collected	24661	
Independent reflections	6040 [R(int) = 0.1441]	
Completeness to theta = 25.00°	99.0 %	
Observed reflections	2278 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	6040	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9948 and 0.9113	
Largest diff. peak and hole	0.470 and -0.416 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotropic U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	6040 / 0 / 527	
Goodness-of-fit on F ²	0.762	
R index (all data)	wR2 = 0.1121	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0492	

2.11 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{OEt}_2)_2]$ 24 (Dr. K. Harms)

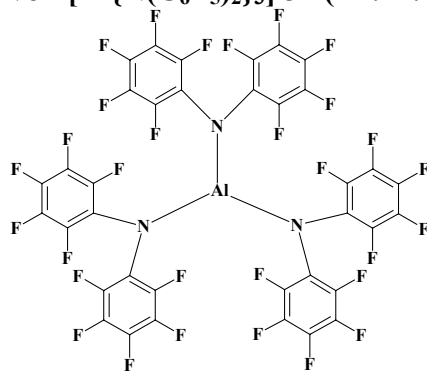
Identification code	kv19
Habitus, colour	nugget, colourless
Crystal size	0.54 x 0.52 x 0.24 mm ³
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pn\bar{a}2_1$
Unit cell dimensions	$a = 29.0109(14) \text{ \AA}$ $b = 10.5100(6) \text{ \AA}$ $c = 11.3830(6) \text{ \AA}$
	$Z = 4$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3470.7(3) Å ³
Cell determination	7998 reflections
Empirical formula	$\text{C}_{32} \text{H}_{20} \text{F}_{20} \text{Mg} \text{N}_2 \text{O}_2$
Formula weight	868.81
Density (calculated)	1.663 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.194 mm ⁻¹
F(000)	1736
Diffractometer type	Stoe IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.06 to 25.92°
Index ranges	$-35 \leq h \leq 32$, $-12 \leq k \leq 12$, $-13 \leq l \leq 13$
Data collection software	Stoe Expose
Cell refinement software	Stoe Cell
Data reduction software	Stoe Integrate
Reflections collected	18402
Independent reflections	6725 [R(int) = 0.0409]
Completeness to theta = 25.92°	99.7 %
Observed reflections	4884 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	6725
Extinction coefficient	$X = 0.00053(18)$
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9550 and 0.9027
Flack parameter (absolute struct.)	0.0(2)
Largest diff. peak and hole	0.171 and -0.157 e.Å ⁻³
Solution	direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	calculated, fixed isotr. U's
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	6725 / 1 / 519
Goodness-of-fit on F ²	0.868
R index (all data)	wR2 = 0.0558
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0288

2.12 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{CH}_3)_2]$ 29 (Dr. K. Harms)

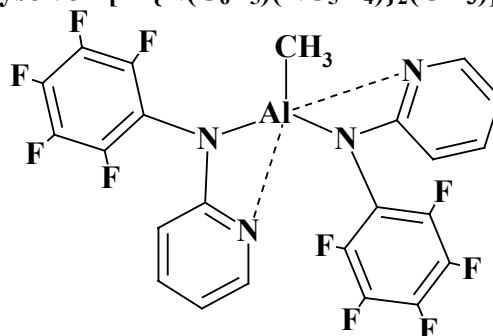
Identification code	kv16	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.60 x 0.30 x 0.12 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 6.0887(7) Å	α = 90°.
	b = 7.5965(7) Å	β = 94.272(8)°.
	c = 33.418(3) Å	γ = 90°.
Volume	1541.4(3) Å ³	
Empirical formula	C ₁₄ H ₆ Al F ₁₀ N	
Formula weight	405.18	
Density (calculated)	1.746 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.241 mm ⁻¹	
F(000)	800	
Diffractometer type	STOE IPDS-II	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.22 to 25.00°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -39 ≤ l ≤ 38	
Data collection software	STOE Win-Expose	
Cell refinement software	STOE Win-Cell	
Data reduction software	STOE Win-Integrate	
Reflections collected	9749	
Independent reflections	2711 [R(int) = 0.0541]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Observed reflections	1855 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	2711	
Extinction coefficient	X = 0.034(4)	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9717 and 0.8689	
Largest diff. peak and hole	0.270 and -0.257 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotr. U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS-II software	
Data / restraints / parameters	2711 / 0 / 238	
Goodness-of-fit on F ²	0.911	
R index (all data)	wR2 = 0.1340	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0474	

2.13 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{CH}_3)]$ 30 (Dr. K. Harms)

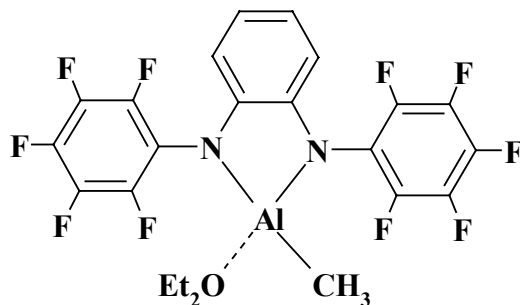
Identification code	kv18	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	$Z = 2$
Unit cell dimensions	$a = 8.4446(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 78.398(7)^\circ$
	$b = 11.1398(9) \text{ \AA}$	$\beta = 81.995(7)^\circ$
	$c = 13.8990(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 85.252(7)^\circ$
Volume	1266.28(18) Å ³	
Cell determination	25509 reflections	
Empirical formula	C ₂₅ H ₃ Al F ₂₀ N ₂	
Formula weight	738.27	
Density (calculated)	1.936 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.251 mm ⁻¹	
F(000)	720	
Diffractometer type	Stoe IPDS-II	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.51 to 26.25°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17	
Data collection software	Stoe Win-Expose (X-Area)	
Cell refinement software	Stoe Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	Stoe Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	22933	
Independent reflections	5036 [R(int) = 0.0435]	
Completeness to theta = 26.25°	98.4 %	
Observed reflections	4337 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	5036	
Extinction coefficient	X = 0.010(3)	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9516 and 0.9064	
Largest diff. peak and hole	0.289 and -0.221 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	located, isotropic refinement	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	5036 / 0 / 444	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
R index (all data)	wR2 = 0.0873	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0304	

2.14 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ 31 (Dr. K. Harms)

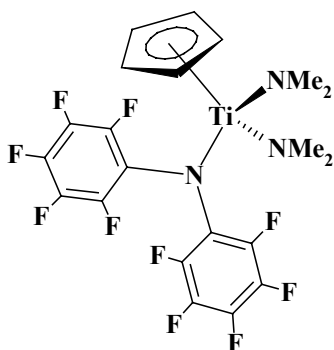
Identification code	kv05	
Habitus, colour	Prism, colorless	
Crystal size	0.66 x 0.24 x 0.12 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	$Z = 2$
Unit cell dimensions	$a = 10.8600(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 73.501(10)^\circ$
	$b = 12.7006(11) \text{ \AA}$	$\beta = 72.779(11)^\circ$
	$c = 14.3671(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 89.315(11)^\circ$
Volume	1809.2(3) Å ³	
Cell determination	8000 reflections	
Empirical formula	$\text{C}_{36} \text{Al} \text{F}_{30} \text{N}_3$	
Formula weight	1071.37	
Density (calculated)	1.967 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.248 mm ⁻¹	
F(000)	1040	
Diffractometer type	Stoe IPDS	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.97 to 25.94°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Phi-range, increment	0-250, 1°	
Expose time	1 min.	
Data collection software	Stoe Expose	
Cell refinement software	Stoe Cell	
Data reduction software	Stoe Integrate	
Reflections collected	17179	
Independent reflections	6574 [R(int) = 0.0444]	
Completeness to theta = 25.94°	93.0 %	
Observed reflections	4143 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	6574	
Absorption correction	Empirical from equivalents (XPREP)	
Max. and min. transmission	0.9708 and 0.8532	
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.308 e.Å ⁻³	
Solution	direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	6574 / 0 / 631	
Goodness-of-fit on F ²	0.852	
R index (all data)	wR2 = 0.0913	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0375	

2.15 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{CH}_3)]$ 32 (Dr. K. Harms)

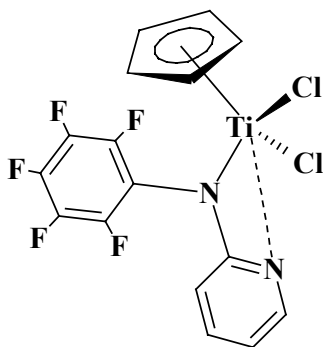
Identification code	kv30	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.30 x 0.22 x 0.21 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	$Z = 2$
Unit cell dimensions	$a = 10.4425(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 92.317(10)^\circ$
	$b = 10.7422(13) \text{ \AA}$	$\beta = 116.538(9)^\circ$
	$c = 11.1026(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 91.211(10)^\circ$
Volume	1112.2(2) Å ³	
Cell determination	10972 reflections	
Empirical formula	$\text{C}_{23} \text{H}_{11} \text{Al} \text{F}_{10} \text{N}_4$	
Formula weight	560.34	
Density (calculated)	1.673 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.197 mm ⁻¹	
F(000)	560	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.90 to 25.00°	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$	
Data collection software	STOE Win-Xpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	STOE Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	10523	
Independent reflections	3909 [R(int) = 0.0299]	
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.7 %	
Observed reflections	3306 [$I > 2\sigma(I)$]	
Reflections used for refinement	3909	
Extinction coefficient	$X = 0.028(3)$	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9599 and 0.9434	
Largest diff. peak and hole	0.213 and -0.194 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Located, isotr. ref., disorderd Me constraints	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) DIAMOND 2.1, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	3909 / 0 / 377	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
R index (all data)	wR2 = 0.0831	
R index conventional [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0295	

2.16 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Al}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CH}_3)(\text{OEt}_2)]$ 35 (Dr. K. Harms)

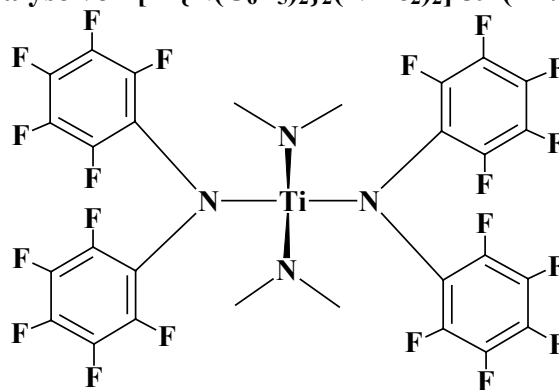
Identification code	kv29	
Habitus, colour	plate, colourless	
Crystal size	0.30 x 0.18 x 0.03 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	$Z = 2$
Unit cell dimensions	$a = 7.6662(14) \text{ \AA}$	$\alpha = 78.982(16)^\circ$
	$b = 11.263(2) \text{ \AA}$	$\beta = 88.469(15)^\circ$
	$c = 14.154(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 71.657(15)^\circ$
Volume	1137.9(4) Å ³	
Cell determination	14513 reflections	
Empirical formula	$\text{C}_{23} \text{H}_{17} \text{Al F}_{10} \text{N}_2 \text{O}$	
Formula weight	554.37	
Density (calculated)	1.618 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.192 mm ⁻¹	
F(000)	560	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.94 to 25.00°	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 8, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$	
Data collection software	STOE Win-Xpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	STOE Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	13021	
Independent reflections	3999 [R(int) = 0.0651]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Observed reflections	2560 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	3999	
Extinction coefficient	$X = 0.0077(16)$	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.09778, 0.8778	
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.226 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, riding, U=1.2(1.5)Ueq(C)	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) DIAMOND 2.1, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	3999 / 0 / 337	
Goodness-of-fit on F ²	0.955	
R index (all data)	wR2 = 0.1108	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0449	

2.17 Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NMe}_2)_2]$ 36 (Dr. K. Harms)

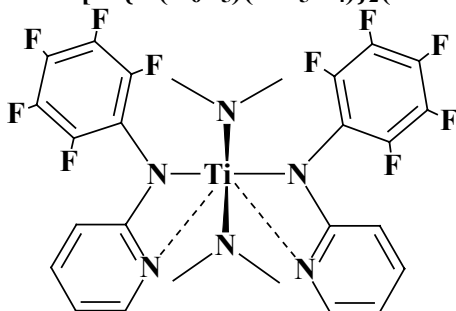
Identification code	kv15	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.10 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	$Z = 4$
Unit cell dimensions	$a = 8.7344(8) \text{ \AA}$ $b = 9.1119(9) \text{ \AA}$ $c = 28.060(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 95.899(8)^\circ$ $\beta = 90.530(7)^\circ$ $\gamma = 103.875(8)^\circ$
Volume	2155.3(4) Å ³	
Cell determination	19016 reflections	
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₇ F ₁₀ N ₃ Ti	
Formula weight	549.28	
Density (calculated)	1.693 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.498 mm ⁻¹	
F(000)	1104	
Diffractometer type	STOE IPDS-II	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.46 to 26.26°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -34 ≤ l ≤ 34	
Data collection software	Stoe Win-Expose (X-Area)	
Cell refinement software	Stoe Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	Stoe Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	21875	
Independent reflections	8644 [R(int) = 0.0392]	
Completeness to theta = 26.26°	99.2 %	
Observed reflections	5809 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	8644	
Extinction coefficient	X = 0.0029(5)	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9518 and 0.8648	
Largest diff. peak and hole	0.330 and -0.476 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Located positions, isotropic refinement	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS-II software	
Data / restraints / parameters	8644 / 0 / 768	
Goodness-of-fit on F ²	0.875	
R index (all data)	wR2 = 0.0873	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0355	

2.18 Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ 38 (Dr. K. Harms)


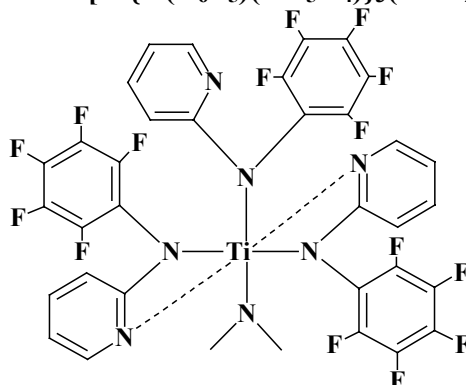
Identification code	kv28
Habitus, colour	plate, orange
Crystal size	0.16 x 0.13 x 0.03 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	$a = 33.207(3) \text{ \AA}$ $b = 7.4573(11) \text{ \AA}$ $c = 13.6047(13) \text{ \AA}$
	$Z = 8$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.593(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3358.1(7) Å ³
Cell determination	10762 reflections
Empirical formula	C ₁₆ H ₉ Cl ₂ F ₅ N ₂ Ti
Formula weight	443.05
Density (calculated)	1.753 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.882 mm ⁻¹
F(000)	1760
Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.46 to 25.00°
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 38, -8 ≤ k ≤ 8, -16 ≤ l ≤ 16
Data collection software	STOE Win-Xpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE Win-Cell (X-Area)
Data reduction software	STOE Win-Integrate (X-Area)
Reflections collected	11206
Independent reflections	2939 [R(int) = 0.0419]
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %
Observed reflections	2239 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	2939
Extinction coefficient	X = 0.00124(16)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9740 and 0.8718
Largest diff. peak and hole	0.227 and -0.331 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Located, isotropic refinement
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) DIAMOND 2.1, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	2939 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F ²	0.927
R index (all data)	wR2 = 0.0805
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0330

2.19 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ 39 (Dr. J. Kipke)

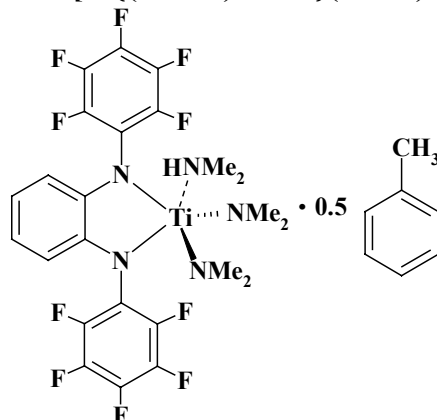
Strukturbezeichnung	sk06
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Ti}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	832.32
Kristallgröße/ mm^3	$0.30 \times 0.30 \times 0.20$
Kristallhabitus/-farbe	Quader, rot
Gitterkonstanten	$a = 1790.2(1) \text{ pm}$ $b = 1266.4(1) \text{ pm}$ $c = 1508.7(1) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 116.786(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$3053.3(4) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.811
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{C}2/\text{c}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	198(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.55 \leq T \leq 24.98^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	2632
Zahl der unabhängigen Reflexe	2545 [$R_{\text{int}} = 0.0134$]
Zahl der beobachteten Reflexe	2039 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	264
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.0369
wR2 (sämtliche Daten)	0.0969
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.233 \cdot 10^{30} / -0.319 \cdot 10^{30}$

2.20 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_2(\text{NMe}_2)_2]$ 40 (Dr. K. Harms)


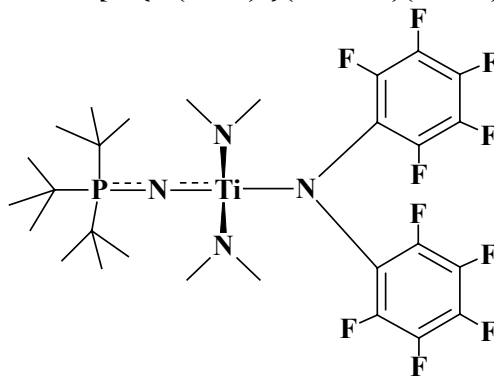
Identification code	kv11a	
Habitus, colour	Prism, red	
Crystal size	0.57 x 0.33 x 0.33 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 16.3822(8) Å	α = 90°.
	b = 11.9013(9) Å	β = 106.815(4)°.
	c = 14.8706(8) Å	γ = 90°.
Volume	2775.3(3) Å ³	
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₀ F ₁₀ N ₆ Ti	
Formula weight	654.38	
Density (calculated)	1.566 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.404 mm ⁻¹	
F(000)	1320	
Diffractometer type	Stoe IPDS-II	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.15 to 24.91°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 18, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Data collection software	Stoe Win-Expose	
Cell refinement software	Stoe Win-Cell	
Data reduction software	Stoe Win-Integrate	
Reflections collected	29931	
Independent reflections	4670 [R(int) = 0.0252]	
Completeness to theta = 24.91°	96.6 %	
Observed reflections	4021 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	4670	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.8782 and 0.8023	
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.267 e.Å ⁻³	
Solution	direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	located, isotropic refinement	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS-II software	
Data / restraints / parameters	4670 / 0 / 468	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
R index (all data)	wR2 = 0.0754	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0262	

2.21 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NC}_5\text{H}_4)\}_3(\text{NMe}_2)]$ 41 (Dr. K. Harms)

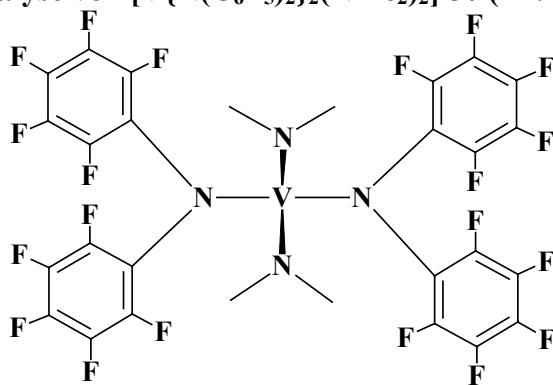
Identification code	kv12	
Habitus, colour	Multifaced Prism, red	
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.16 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	Z = 1
Unit cell dimensions	a = 19.0698(14) Å	α = 90°.
	b = 10.0082(6) Å	β = 113.670(6)°.
	c = 19.8856(15) Å	γ = 90°.
Volume	3476.0(4) Å ³	
Empirical formula	C ₁₄₀ H ₇₂ F ₆₀ N ₂₈ Ti ₄	
Formula weight	3477.86	
Density (calculated)	1.661 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.366 mm ⁻¹	
F(000)	1736	
Diffractometer type	Stoe IPDS-II	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.25 to 24.98°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23	
Data collection software	Stoe Win-Expose	
Cell refinement software	Stoe Win-Cell	
Data reduction software	Stoe Win-Integrate	
Reflections collected	30374	
Independent reflections	6022 [R(int) = 0.0303]	
Completeness to theta = 24.98°	98.6 %	
Observed reflections	5083 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	6022	
Extinction coefficient	X = 0.0009(5)	
Absorption correction	Empirical from equivalent reflections	
Max. and min. transmission	0.9437 and 0.8673	
Largest diff. peak and hole	0.406 and -0.416 e.Å ⁻³	
Solution	direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	located, isotropic refinement	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS-II software	
Data / restraints / parameters	6022 / 0 / 596	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
R index (all data)	wR2 = 0.0934	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324	

2.22 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ti}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2(\text{NHMe}_2)] \cdot 0.5$ (Dr. K. Harms)

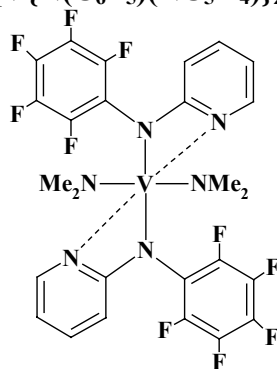
Identification code	kv13
Habitus, colour	prism, red
Crystal size	0.24 x 0.12 x 0.05 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	$a = 9.9110(10) \text{ \AA}$ $b = 18.9323(14) \text{ \AA}$ $c = 15.8666(18) \text{ \AA}$
	$Z = 4$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99.362(9)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2937.5(5) Å ³
Empirical formula	C _{27.50} H ₂₇ F ₁₀ N ₅ Ti
Formula weight	665.44
Density (calculated)	1.505 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.382 mm ⁻¹
F(000)	1356
Diffractometer type	STOE IPDS-II
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.69 to 25.99°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -23 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 19
Data collection software	Stoe Expose (X-Area)
Cell refinement software	Stoe Cell (X-Area)
Data reduction software	Stoe Integrate (X-Area)
Reflections collected	27165
Independent reflections	5749 [R(int) = 0.0744]
Completeness to theta = 25.99°	99.5 %
Observed reflections	3321 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	5749
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9811 and 0.9139
Largest diff. peak and hole	0.320 and -0.336 e.Å ⁻³
Solution	direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	calculated positions, fixed isotr. U's
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	5749 / 0 / 420
Goodness-of-fit on F ²	0.840
R index (all data)	wR ² = 0.0927
R index conventional [I > 2σ(I)]	R ¹ = 0.0413

2.23 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{NMe}_2)_2]$ 43 (Dr. J. Kipke)

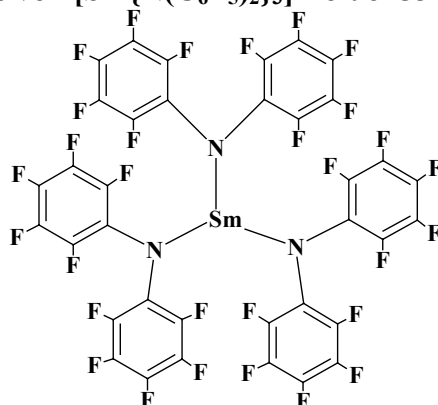
Strukturbezeichnung	sk09
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{PTi}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	700.50
Kristallgröße/ mm^3	$0.35 \times 0.20 \times 0.15$
Kristallhabitus/-farbe	unregelmäßig, rot
Gitterkonstanten	$a = 1150.3(1) \text{ pm}$ $b = 1309.5(1) \text{ pm}$ $c = 2218.7(3) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103.231(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen V/m^3	$3253.4(5) \cdot 10^{-30}$
Dichte (ρ ber.)/ mg/m^3	1.430
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Meßgerät	Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK_α
Meßtemperatur/K	193(2)
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2.39 \leq T \leq 24.98^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	6022
Zahl der unabhängigen Reflexe	5716 [$R_{\text{int}} = 0.0278$]
Zahl der beobachteten Reflexe	4235 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	411
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 SHELXL-97
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C, 1992
$R = \Sigma F_0 - F_c / \Sigma F_0 $	0.0562
wR2 (sämtliche Daten)	0.1639
Restelektronendichte/ e/m^3	$0.593 \cdot 10^{30} / -0.855 \cdot 10^{30}$

2.24 Kristallstrukturanalyse von $[V\{N(C_6F_5)_2\}_2(NMe_2)_2]$ 50 (Dr. K. Harms)

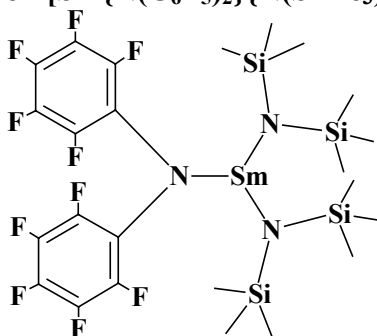
Identification code	kv08
Habitus, colour	Thin narrow plate, yellowish
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.02 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	Z = 4 a = 11.9684(12) Å b = 14.678(2) Å c = 17.3127(16) Å α = 90.000(9)° β = 91.714(8)° γ = 90.000(10)°
Volume	3040.1(6) Å ³
Empirical formula	C ₂₈ H ₁₂ F ₂₀ N ₄ V
Formula weight	835.36
Density (calculated)	1.825 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.479 mm ⁻¹
F(000)	1644
Diffractometer type	Stoe IPDS-II
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.82 to 24.95°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 20
Data collection software	Stoe Win-Expose
Cell refinement software	Stoe Cell (X-Area)
Data reduction software	Stoe Integrate (X-Area)
Reflections collected	18239
Independent reflections	5303 [R(int) = 0.0950]
Completeness to theta = 24.95°	99.6 %
Observed reflections	2890 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	5303
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9905 and 0.8697
Largest diff. peak and hole	0.346 and -0.239 e.Å ⁻³
Solution	direct methods (SIR-92)
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	calculated, fixed isotr. U's
Programs used	Sir-92 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS-II software
Data / restraints / parameters	5303 / 0 / 482
Goodness-of-fit on F ²	0.897
R index (all data)	wR2 = 0.0855
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0477

2.25 Kristallstrukturanalyse von $[V\{N(C_6F_5)(NC_5H_4)\}_2(NMe_2)_2]$ 51 (Dr. K. Harms)

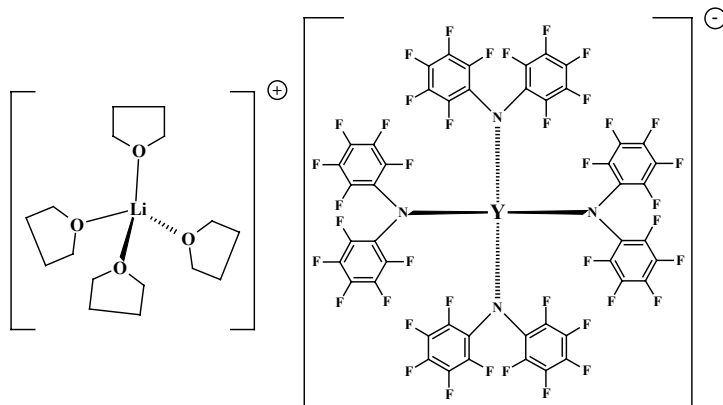
Identification code	kv17	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.30 x 0.18 x 0.06 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 12.0326(15) Å	α = 90°.
	b = 14.6741(13) Å	β = 111.031(9)°.
	c = 16.524(2) Å	γ = 90°.
Volume	2723.2(5) Å ³	
Cell determination	14275 reflections	
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₀ F ₁₀ N ₆ V	
Formula weight	657.42	
Density (calculated)	1.604 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.462 mm ⁻¹	
F(000)	1324	
Diffractometer type	STOE IPDS-II	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.81 to 25.91°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -20<=l<=20	
Data collection software	Win-Expose	
Cell refinement software	Win-Cell	
Data reduction software	Win-Integrate	
Reflections collected	36975	
Independent reflections	5291 [R(int) = 0.0709]	
Completeness to theta = 25.91°	99.8 %	
Observed reflections	3310[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	5291	
Extinction coefficient	X = 0.0021(4)	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9728 and 0.8739	
Largest diff. peak and hole	0.301 and -0.281 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotr. U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	5291 / 18 / 434	
Goodness-of-fit on F ²	0.903	
R index (all data)	wR2 = 0.1004	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0404	

2.26 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3] \cdot \text{Toluol}$ 53 (Dr. K. Harms)

Identification code	kv07
Habitus, colour	Prism, light brown
Crystal size	0.25 x 0.18 x 0.16 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 10.2443(5) \text{ \AA}$ $b = 21.2004(14) \text{ \AA}$ $c = 19.2538(10) \text{ \AA}$
	$Z = 4$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 101.697(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	4094.8(4) Å ³
Cell determination	34104 reflections
Empirical formula	$\text{C}_{43} \text{H}_8 \text{F}_{30} \text{N}_3 \text{Sm}$
Formula weight	1286.87
Density (calculated)	2.087 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.612 mm ⁻¹
F(000)	2476
Diffractometer type	Stoe IPDS-II
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.45 to 24.91°
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-25 \leq k \leq 25$, $-21 \leq l \leq 22$
Data collection software	Stoe Win-Expose (X-Area)
Cell refinement software	Stoe Cell (X-Area)
Data reduction software	Stoe Integrate (X-Area)
Reflections collected	30342
Independent reflections	7097 [R(int) = 0.0373]
Completeness to $\theta = 24.91^\circ$	99.5 %
Observed reflections	5863 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	7097
Absorption correction	Empirical from equivalent reflections (XPREP)
Max. and min. transmission	0.7825 and 0.6887
Largest diff. peak and hole	0.373 and -0.349 e.Å ⁻³
Solution	direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	located, isotropic refinement
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS-II software (X-Area)
Data / restraints / parameters	7097 / 0 / 726
Goodness-of-fit on F ²	0.911
R index (all data)	wR2 = 0.0407
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0184

2.27 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ 55 (Dr. K. Harms)

Identification code	kv14a	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.30 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1/n$	$Z = 4$
Unit cell dimensions	$a = 8.3444(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 36.7911(19) \text{ \AA}$	$\beta = 103.308(3)^\circ$
	$c = 11.7257(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3503.1(3) \text{ \AA}^3$	
Cell determination	60913 reflections	
Empirical formula	$\text{C}_{24} \text{H}_{36} \text{F}_{10} \text{N}_3 \text{Si}_4 \text{Sm}$	
Formula weight	819.27	
Density (calculated)	1.553 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.885 mm^{-1}	
$F(000)$	1636	
Diffractometer type	STOE IPDS-II	
Wavelength	0.71073 \AA	
Temperature	$193(2) \text{ K}$	
Theta range for data collection	1.87 to 27.13°	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$, $-47 \leq k \leq 47$, $-14 \leq l \leq 14$	
Data collection software	Stoe Win-Expose (X-Area)	
Cell refinement software	Stoe Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	Stoe Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	42770	
Independent reflections	7626 [$R(\text{int}) = 0.0340$]	
Completeness to $\theta = 27.13^\circ$	98.3 %	
Observed reflections	6290 [$I > 2\sigma(I)$]	
Reflections used for refinement	7626	
Extinction coefficient	$X = 0.0036(2)$	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6016 and 0.3975	
Largest diff. peak and hole	1.595 and $-1.834 \text{ e.\AA}^{-3}$	
Solution	direct methods/ difmap	
Refinement	Full-matrix least-squares on F^2	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotr. U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) DIAMOND 2.0, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	7626 / 0 / 392	
Goodness-of-fit on F^2	1.060	
R index (all data)	$wR2 = 0.0841$	
R index conventional [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0320$	

2.28 Kristallstrukturanalyse von $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_4]$ 57 (Dr. K. Harms)

Identification code

kv34a

Habitus, colour

plate, colourless

Crystal size

0.36 x 0.27 x 0.09 mm³

Crystal system

Triclinic

Space group

 $P\bar{1}$ $Z = 2$

Unit cell dimensions

 $a = 13.656(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 109.827(10)^\circ$ $b = 16.371(2) \text{ \AA}$ $\beta = 95.677(11)^\circ$ $c = 17.334(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 109.908(11)^\circ$

Volume

3325.3(8) Å³

Cell determination

9252 peaks with Theta 1.5 to 25°.

Empirical formula

 $\text{C}_{64} \text{H}_{30} \text{F}_{40} \text{Li} \text{N}_4 \text{O}_4 \text{Y}$

Formula weight

1774.77

Density (calculated)

1.773 Mg/m³

Absorption coefficient

1.042 mm⁻¹

F(000)

1752

Diffractometer type

IPDS2

Wavelength

0.71073 Å

Temperature

193(2) K

Theta range for data collection

1.29 to 24.99°.

Index ranges

-16 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20

Data collection software

STOE WinXpose (X-Area)

Cell refinement software

STOE WinCell (X-Area)

Data reduction software

STOE WinIntegrate (X-Area)

Reflections collected

28745

Independent reflections

9518 [R(int) = 0.1035]

Completeness to theta = 24.99°

81.3 %

Observed reflections

6042 [I > 2σ(I)]

Reflections used for refinement

9518

Absorption correction

None

Largest diff. peak and hole

1.981 and -0.923 e.Å⁻³

Solution

Direct methods

Refinement

Full-matrix least-squares on F²

Treatment of hydrogen atoms

Calculated positions

Programs used

SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

SHELXTL, STOE IPDS2 software

Data / restraints / parameters

9518 / 0 / 1027

Goodness-of-fit on F²

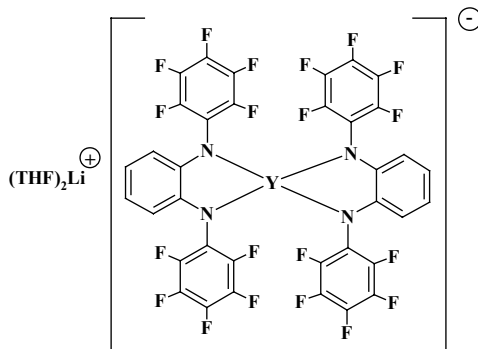
0.966

R index (all data)

wR2 = 0.1863

R index conventional [I > 2σ(I)]

R1 = 0.0674

2.29 Kristallstrukturanalyse von $\text{Li}[\text{Y}\{(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})_2]$ 60 (Dr. K. Harms)

Identification code	kv32
Habitus, colour	prism, dark brown
Crystal size	0.41 x 0.35 x 0.20 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 11.9278(7) \text{ \AA}$ $b = 23.8487(10) \text{ \AA}$ $c = 19.1605(11) \text{ \AA}$
	$Z = 4$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.018(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	5183.1(5) Å ³
Cell determination	44936 peaks with Theta 1.35 to 26.25°.
Empirical formula	$\text{C}_{54.50} \text{H}_{36} \text{F}_{20} \text{Li} \text{N}_4 \text{O}_2 \text{Y}$
Formula weight	1254.72
Density (calculated)	1.608 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.244 mm ⁻¹
F(000)	2516
Diffraction type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.41 to 25.00°.
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$, $-26 \leq k \leq 28$, $-22 \leq l \leq 22$
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)
Reflections collected	40414
Independent reflections	9136 [R(int) = 0.0425]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Observed reflections	7187 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	9136
Extinction coefficient	X = 0.0015(2)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7228 and 0.6369
Largest diff. peak and hole	0.566 and -0.422 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotropic U's
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	9136 / 84 / 762
Goodness-of-fit on F ²	0.949
R index (all data)	wR2 = 0.0963
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0365

Literaturverzeichnis

- [1] B. Cornils, W.A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.
 - [2] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1993**.
 - [3] M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger, R.C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Norwood, Chichester, Großbritannien, **1980**.
 - [4] R. Kempe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478-504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 468-493.
 - [5] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 707-726.
 - [6] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 103-169.
 - [7] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19-65.
 - [8] T. Rübenstahl, F. Weller, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 953-958.
 - [9] A. Diefenbach, F.M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 892-900.
 - [10] H. Schumann, E.C.E. Rosenthal, G. Kociok-Köhn, G.A. Molander, J. Winterfeld, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 233-240.
 - [11] S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeier, H. Lüken, H. Schilder, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 159-166.
 - [12] D.W. Stephan, F. Guérin, R.E. v. Spence, L. Koch, X. Gao, S.J. Brown, J.W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *17*, 2046-2048.
 - [13] D.W. Stephan, J.C. Stewart, F. Guérin, R.E. v. Spence, W. Xu, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *17*, 1116-1118.
 - [14] C. Mast, M. Krieger, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 232-235.
- M. Krieger, R.O. Gould, K. Harms, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 747-754.
- T. Gröb, M. Neumüller, K. Harms, F. Schmock, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1928-1931.

- [15] S. Agarwal, C. Mast, S. Anfang, M. Karl, K. Dehnicke, A. Greiner, *Polym. Prepr. (Polym. Division)* **1998**, 39(1), 414-415.
P. Ravy, T. Gröb, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromolecules* **2001**, 34, 8649-8653.
T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, F. Weller, R. Palaniswami, A. Greiner, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4542-4544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 4373-4375.
S. Agarwal, C. Mast, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 195-212.
R. Palaniswamy, T. Gröb, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2641-2647.
- [16] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Fass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448-468, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 428-447.
- [17] R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 9-16.
R.R. Schrock, C. Cummins, T. Wilhelm, S. Lin, S.M. Reid, M. Kol, W.M. Davis, *Organometallics* **1996**, 15, 1470-1476.
- [18] K. Nomura, R.R. Schrock, W.M. Davis, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3695-3701.
C. Rosenberger, R.R. Schrock, W.M. Davis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 123-125.
- [19] R.R. Schrock, J. Lee, L.-C. Liang, W.M. Davis, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 353-362.
- [20] M. Kol, R.R. Schrock, R. Kempe, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4382-4390.
K.Yu Shih, K. Totland, S.W. Seidel, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12103-12104.
N.C. Mösch-Zanetti, R.R. Schrock, W.M. Davis, K. Wanniger, S.W. Seidel, M.B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11037-11048.
S.W. Seidel, R.R. Schrock, W.M. Davis, *Organometallics* **1998**, 17, 1058-1068.
G.E. Greco, M.B. O'Donoghue, S.W. Seidel, W.M. Davis, R.R. Schrock, *Organometallics* **2000**, 19, 1132-1149.
F.V. Cochran, P.J. Bonitatebus, Jr. Schrock, R.R. Schrock, *Organometallics* **2000**, 19, 2414-2416.
G.E. Greco, R.R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3850-3860.
G.E. Greco, R.R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3861-3878.
R.R. Schrock, C. Rosenberger, S.W. Seidel, K.Yu Shih, W.M. Davis, A.L. Odom, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 495-501.

- [21] B. Neuner, R.R. Schrock, *Organometallics* **1996**, *15*, 5-6.
S.M. Reid, B. Neuner, R.R. Schrock, W.M. Davis, G.E. Greco, R.R. Schrock, *Organometallics* **1998**, *17*, 4077-4089.
N.C. Mösch-Zanetti, S. Köpke, R. Herbst-Irmer, M. Hewitt, G.E. Greco, R.R. Schrock, *Inorg.Chem.* **2002**, *41*, 3513-3520. [18]
- [22] J.D. Scollard, D.H. McConville, N.C. Payne, J.J. Vittal, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5241-5243.
J.D. Scollard, D.H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008-10009.
- [23] R. Anwander, *Top. Cur. Chem.* **1996**, **179**, 33-112.
- [24] P.G. Eller, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, D.W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1-95.
- [25] C.E. Laplaza, C.C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861-863.
- [26] C.H. Winter, *Aldrichimica Acta* **2000**, *33*, 3-11.
- [27] S. Agarwal, M. Karl, K. Dehnicke, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 1669-1772.
- [28] Y. Shi, J.T. Ciszewski, A.L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967-3969.
- [29] H. Memmler, K. Walsh, L.H. Gade, J.W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4062-4068.
- [30] G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57.
- [31] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980-1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907-927.
L. Weber, *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol.1, Wiley, New York **1982**, 91-179.
W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1-58.
W.C. Kaska, K.A. Ostoja Starzewski, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York **1993**, 458-658.
- [32] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62.
- [33] P.v. Ragué Schleyer, A.J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141-1150.
H.J. Bestmann, A.J. Kos, K. Witzgall, P.v. Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331-1349.
H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 92-94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 99-101.
- [34] L.E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2567-2569.
- [35] H. Schmidbaur, W. Scharf, H.-J. Füller, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 858-862.

- [36] W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 628-629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 601-602.
- [37] H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 572-573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 574-575.
- [38] H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 39-44.
- [39] K.A. Hughes, P.A. Dopico, M. Sabat, M.G. Finn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 603-605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 554-556.
- [40] K.A. Reynolds, P.A. Dopico, M.S. Brody, M.G. Finn, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2564-2573.
K.A. Reynolds, M.G. Finn, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2574-2593.
- [41] H.J.R. de Boer, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J.W. Wallis, K. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 641-643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 639-641.
- [42] G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 91-108.
- [43] P. Berno, S. Gambarotta, S. Kotila, G. Erker, *Chem. Commun.* **1996**, 779-780.
- [44] R. Fandos, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 59-60.
- [45] M. Watanabe, N. Tani, *Japan Pat. Appl.* **1995**, JP7133308.
- [46] K. Korth, Dissertation, Universität Marburg **1999**, 41-45.
- [47] J.C. Baldwin, N.L. Keder, C.E. Strouse, W.C. Kaska, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35B*, 1289-1297.
- [48] D.C. Bradley, H. Chudzynska, J.D.J. Backer-Dirks, M.B. Hursthouse, A.A. Ibrahim, M. Motevalli, A.C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1423-1427.
- [49] U. Thewalt, T. Wöhrle, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, C17-C19.
- [50] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D.L. Wilkinson, G. Müller, C. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341-352.
- [51] L.M. Engelhardt, R.I. Papasergio, C.L. Raston, A.H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18-20.
- [52] J.R. Dilworth, H.J. Liefde Meijer, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 47-52.
- [53] I.A. Latham, G.J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 377-383.
- [54] M. Grün, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 224-230.
- [55] H.W. Roesky, F. Schruppf, M. Noltmeyer, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 35-40.
- [56] R. Choukroun, D. Gervais, J.R. Dilworth, *Transition Met. Chem.* **1979**, *4*, 249-251.

- [57] M. Witt, H.W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, T. Henkel, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2173-2177.
- [58] M. Witt, D. Stalke, T. Henkel, H.W. Roesky, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 663-667.
- [59] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3rd edn., Cornell University Press, **1960**.
- [60] M. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 929-930.
- [61] S. Danièle, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.G. Merle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 13-19.
- [62] E. Rivard, A.R. Williams, A.J. Lough, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2173-2179.
- [63] E. Müller, J. Müller, F. Olbrich, W. Brüser, W. Knapp, D. Abeln, F.T. Edelmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 87-91.
- [64] R. Hasselbring, I. Leichtweis, M. Noltmeyer, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, A. Herzog, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 1543-1550.
- [65] R. Vollmerhaus, P. Shao, N.J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, 18, 2731-2733.
- [66] H.W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltmeyer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 712-713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 669-671.
- [67] H.W. Roesky, T. Raubold, M. Witt, R. Bohra, M. Noltmeyer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1521-1523.
- [68] M. Witt, M. Noltmeyer, H.-G. Schmidt, T. Lübben, H.W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 138-147.
- [69] P. Olms, H.W. Roesky, K. Keller, M. Noltmeyer, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1609-1613.
- [70] D.F. Moser, C.J. Carrow, L. Stahl, R.J. Staples, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1246-1252.
- [71] M. Sotoodeh, I. Leichtweis, H.W. Roesky, M. Noltmeyer, H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 913-919.
- [72] N. Dufour, A.-M. Caminade, M. Basio-Bert, A. Igau, J.-P. Majoral, *Organometallics*, **1992**, 11, 1131-1137 und Referenzen, die im Artikel zitiert werden.
- [73] A. Igau, N. Dufour, A. Mahieu, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 76-78 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 95-97.
- [74] A. Mahieu, A. Igau, J. Jaud, J.-P. Majoral, *Organometallics*, **1995**, 14, 944-952.

- [75] L. Dupuis, N. Pirio, P. Meunier, B. Gautheron, A. Mahieu, A. Igau, J.-P. Majoral, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 611-615.
- [76] G. Schick, A. Loew, M. Nieger, K. Airola, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 911-917.
- [77] M. Raab, A. Sundermann, G. Schick, A. Loew, M. Nieger, W.W. Schöllner, E. Niecke, *Organometallics* **2001**, 20, 1770-1775.
- [78] G. Schick, M. Raab, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2486-2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2390-2392.
- [79] T. Rübenstahl, D. Wolff von Gudenberg, F. Weller, K. Dehnicke, H. Goesmann, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 15-20.
- [80] M. Grün, K. Harms, R. Meyer zu Köcker, K. Dehnicke, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1091-1096.
- [81] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press **1984**, Oxford.
- [82] T. Rübenstahl, F. Weller, K. Harms, K. Dehnicke, D. Fenske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1741-1749.
- [83] M.M. Stahl, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 209-214.
- [84] M. Bochmann, G.C. Bwembya, N. Whilton, X. Song, M.B. Hursthouse, S.J. Coles, A. Karaulov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1887-1892.
- [85] S Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 201-205.
- [86] M.M. Stahl, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1855-1856.
- [87] J. Guery, M. Leblanc, C. Jacoboni, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1989**, 26, 289-297.
- [88] R.L. Zuckermann, R.G. Bergmann, *Organometallics* **2000**, 19, 4795-4809.
- [89] F.C. Weller, H.-C. Kang, W. Massa, T. Rübenstahl, F. Kunkel, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1050-1054.
- [90] T. Gröb, G. Geiseler, K. Harms, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 217-221.
- [91] J. Li, F. Weller, F. Schmock, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2097-2103.
- [92] C.C Cummins, C.P. Schaller, G.D. van Duyne, P.T. Wolozanski., A.W.E. Chan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2985-2994.
- [93] U. Kilimann, M. Noltmeyer, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 469, C27-C30.

- [94] S. Collins, R. Vollmerhaus, Q. Wang, *US Pat. Appl.* **2001**, US6268448 B1.
- [95] J. Li, M. Stahl, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1034-1036.
- [96] F. Weller, F. Schmock, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1359-1362.
- [97] K.V. Katti, R.G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 413-416.
- [98] K.V. Katti, R.G. Cavell, *Organometallics* **1991**, 10, 539-541.
M.S. Balakrishna, S. Teipel, A.A. Pinkerton, R.G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1802-1808.
- [99] M.D. Mikoluk, R. McDonald, R.G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2791-2801.
- [100] R.G. Cavell, R.P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5805-5806.
- [101] R. Kamalesh Babu, R. McDonald, R.G. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 3462-3465.
- [102] R.G. Cavell, Q. Wang, R.P. Kamalesh Babu, A. Kasani, *US Pat. Appl.* **2000**, US 6060568.
- [103] R. Kamalesh Babu, R. McDonald, S.A. Decker, M. Klobukowski, R.G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4226-4229.
- [104] R.P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R.G. Cavell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2210-2214.
- [105] M.J. Sarsfield, M. Said, M. Thornton-Pett, L.A. Gerrard, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 822-827.
- [106] M.J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3329-3330.
- [107] M.W. Avis, C.J. Elsevier, N. Veldman, H. Kooijmann, A.L. Spek, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1518-1528.
- [108] P. Briant, J.C. Green, A. Haaland, H. Mølendal, K. Rypdal, J. Tremmel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3434-3436.
- [109] M. Said, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2844-2849.
- [110] Z. Xu, K. Vanka, T. Firman, A. Michalak, E. Zurek, C. Zhu, T. Ziegler, *Organometallics* **2002**, 21, 2444-2453.
- [111] R.v.H. Spence, D.W. Stephan, S.J. Brown, D. Jeremic, Q. Wang, *WO Pat. Appl.* **2000**, WO 00/05236.
- [112] S.J. Brown, X. Gao, Q. Wang, P. Zoricak, R.v.H. Spence, *WO Pat. Appl.* **2000**, WO 00/05237.

- [113] S.J. Brown, X. Gao, D. Harrison, I. McKay, L. Koch, Q. Wang, W. Xu R.v.H. Spence, D.W. Stephan, *WO Pat. Appl.* **2000**, *WO 00/05238*.
- [114] I. McKay, D. Jeremic, Q. Wang, S.P. Chisholm, *WO Pat. Appl.* **2000**, *WO 00/31155*.
- [115] M. Nabika, *Jap. Pat. Appl.* **2001**, *JP2001106716*.
- [116] I. McKay, P.S. Chisholm, *US Pat. Appl.* **2001**, *US 6235671 B1*.
- [117] Q. Wang, S.J. Brown, *Eur. Pat. Appl.* **2001**, *EP 1162214 A1*.
- [118] R.v.H. Spence, L. Koch, D. Jeremic, S.J. Brown, *WO Pat. Appl.* **2000**, *WO 00/32653*.
- [119] C.-A. Carraz, D.W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 3791-3796.
- [120] C. Ong, J. Kickham, S. Clemens, F. Guérin, D.W. Stephan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1646-1653.
- [121] F. Guérin, D.W. Stephan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1354-1356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1298-1300.
- [122] J.E. Kickham, F. Guérin, J.C. Stewart, D.W. Stephan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3406-3409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3263-3266.
- [123] J.E. Kickham, F. Guérin, J.C. Stewart, E. Urbanska, D.W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1175-1182.
- [124] F. Guérin, J.C. Stewart, C. Beddie, D.W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2994-3000.
- [125] N.L.S. Yue, D.W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 2303-2308.
- [126] F. Guérin, C. Beddie, D.W. Stephan, R.v.H. Spence, R. Wurz, *Organometallics* **2001**, *20*, 3466-3471.
- [127] R.C.W. Sung, S. Courtenay, B.R. McGarvey, D.W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2542-2546.
- [128] N. Yue, E. Hollink, F. Guérin, D.W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 4424-4433.
- [129] J.E. Kickham, F. Guérin, D.W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11486-11494.
- [130] Y. Kim, J.G. Verkade, *Organometallics* **2002**, *21*, 2395-2399.
- [131] W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 1452-1456.
- [132] U. Kilimann, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *589*, C5-C9.
- [133] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837-850.
- [134] S. Anfang, T. Gröb, K. Harms, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1853-1859.
- [135] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York, **1995**.

- [136] T. Gröb, Dissertation, Universität Marburg **2000**, 34.
- [137] T. Gröb, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 125-127.
- [138] S. Anfang, G. Seybert, K. Harms, G. Geiseler, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1187-1192.
- [139] A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltmeyer, S. Brooker, D. Stalke, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 327-335.
- [140] M.T. Gamer, S. Dehnen, P.W. Roesky, *Organometallics* **2001**, 20, 4230-4236.
- [141] T.G. Wetzel, S. Dehnen, P.W. Roesky, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1155-1158, *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1086-1088.
- [142] M.T. Gamer, P.W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 123-127.
- [143] K. Aparna, M. Ferguson, R.G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 726-727.
- [144] C.G. Pernin, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5478-5483.
- [145] C.G. Pernin, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1222-1226.
- [146] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1897-1903.
- [147] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1361-1366.
- [148] B. Ross, K.-P. Reetz, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1756-1762.
- [149] P. Rademacher, *Strukturen organischer Verbindungen*, Bd.2, Verlag Chemie, Weinheim, **1987**.
- [150] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 349, 117-122.
- [151] H. Kämmerer, A. Seyed-Mozaffari, G. Sextro, *Spectrochimica Acta* **1976**, 32a, 457-460.
- [152] J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis, *Acta Cryst.* **1990**, C46, 2076-2078.
- [153] S. Pohl, E. Niecke, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 284-286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 261-263.
- [154] S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 723-724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 687-688.
- [155] M. Nieger, D. Hanssger, W. Ross, *Angabe unter CCDC 185034*, **2002**.
- [156] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, **1976**, 39(B4), 49.
- [157] D. Stalke, U. Klingebiel, G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1457-1459.
- [158] R. von Bülow, H. Gornitzka, T. Kottke, D. Stalke, *Chem. Comm.* **1996**, 1639-1640.
- [159] T. Belgardt, H.W. Roesky, M. Noltmeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1101-1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1056-1057.

- [160] T. Belgardt, S.D. Waezsada, H.W. Roesky, H. Gornitzka, L. Häming, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6247-6251.
- [161] J. Schottek, P. Becker, *WO Pat. Appl.* **2000**, *WO 0064906*.
J. Schottek, P. Becker, *WO Pat. Appl.* **2000**, *WO 0062928*.
- [162] I. Haiduc, H. Gilman, *Syn. Inorg. Met. Chem.* **1971**, *1*, 75-81.
I. Haiduc, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, P5-P7.
- [163] A.J. Oliver, W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 17-27.
- [164] H.W. Roesky, W. Schmieder, K. Ambrosius, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 197-199.
- [165] H.W. Roesky, K. Ambrosius, *Isr. J. Chem.* **1978**, *17*, 132-136.
- [166] C. Lorber, R. Choukroun, B. Donnadieu, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4217-4226.
- [167] J. Fornies, M. Green, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 1006-1009.
- [168] R.D. Simpson, R.G. Bergman, *Organometallics* **1992**, *11*, 3980-3993.
- [169] T.J. Crevier, J.M. Mayer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1995-1997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1891-1893.
T.J. Crevier, B.K. Bennet, J.D. Soper, J.A. Bowman, A. Dehestani, D.A. Hrovat, S. Lovell, W. Kaminsky, J.M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1059-1071.
- [170] J. Ruiz, V. Rodríguez, G. López, *Organometallics* **1999**, *18*, 1177-1184.
- [171] G. Sánchez, F. Ruiz, J. García, M.C. Ramírez de Arellano, G. López, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2477-2485.
- [172] N.V. Podberezskaya, V.A. Maksakov, I.V. Bragina, E.D. Korniets, E.N. Ipatov, P.P. Semyannikov, S.P. Gubin, *Koord. Khim.* **1988**, *14*, 978-984.
- [173] H.G. Ang, L.L. Koh, G.Y. Yang, *Chem. Comm.* **1996**, 1075-1076.
H.G. Ang, L.L. Koh, S.G. Ang, S.Y. Ng, G.Y. Yang, *J. Chem. Soc.* **1996**, 4083-4088.
- [174] H.G. Ang, L.L. Koh, G.Y. Yang, *J. Chem. Soc.* **1996**, 1573-1581.
- [175] D.R. Click, B.L. Scott, J.G. Watkin, *Chem. Comm.* **1999**, 633-643.
- [176] D.R. Click, B.L. Scott, J.G. Watkin, *Acta Cryst.* **2000**, *56*, 1095-1096.
- [177] M.E.G. Skinner, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Dalton* **2002**, 1694-1703.
- [178] J. Chen, K. Woo, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 57-68.
- [179] L. Turculet, T.D. Tiley, *Organometallics* **2002**, *21*, 3961-3972.
- [180] P. O'Connor, D.J. Morrison, S. Steeves, K. Burrage, D.J. Berg, *Organometallics* **2001**, *20*, 1153-1160.
P. O'Connor, D.J. Berg, T. Barclay, *Organometallics* **2002**, *21*, 3947-3954.
- [181] F. Hicks, M.S. Brookhart, *WO Patent Appl.* **2001**, *WO 01/30865*.

- [182] M. Kamigato, T.K. Lal, R.M. Waymouth, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4649-4660.
- [183] G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, I.L. Grayson, *Polyhedron* **1984**, *3*, 753-755.
D.P. Buxton, G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, I.L. Grayson, R.J. Thomson, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 2013-2026.
D.P. Buxton, G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, I.L. Grayson, D.St.C. Black, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 943-956.
D.P. Buxton, G.B. Deacon, A.M. James, S.J. Knowles, T.L. Williams, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2943-2989.
D.P. Buxton, G.B. Deacon, *Polyhedron* **1991**, *10*, 747-751.
G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, J. Ireland, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 1669-1681.
G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, S.T. Haubrich, J. Ireland, *Polyhedron* **1998**, *17*, 791-802.
- [184] L.K. Webster, G.B. Deacon, D.P. Buxton, B.L. Hillcoat, A.M. James, I.A.G. Roos, R.J. Thomson, L.P.G. Wakelin, T.L. Williams, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 3349-3353.
T. Talarico, D.R. Phillips, G.B. Deacon, S. Rainone, L.K. Webster, *Investigational New Drugs* **1999**, *17*, 1-15.
M.J. Bloemink, R.J. Heetebrij, J. Ireland, G.B. Deacon, J. Reedijk, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 278-283.
- [185] E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2171-2179.
- [186] L. Barloy, R.M. Gauvin, J.A. Osborn, C. Sizun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1699-1707.
- [187] M. Landau, A. Molyneux, W. Zadora-Chrzastowski, *Chem. Ind.* **1964**, *21*, 1949-1951.
- [188] I.A. Koppel, R.W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D.D. DesMarteau, L.M. Yagupolskii, Y.L. Yagupolskii, N.V. Ignat'ev, N.V. Kondratenko, A.Yu. Volkonskii, V.M. Vlasov, R. Notario, P.-Ch. Maria, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047-3057.
- [189] V.M. Vlasov, M.I. Terekhova, E.S. Petrov, A.I. Shatenshtein, G.G. Yakobson, *Org. Chem. USSR* **1982**, *18*, 1807-1813.
G.F. Lanthier, J.M. Miller, *Org. Mass Spec.* **1972**, *6*, 89-103.
R. Koppang, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3067-3071.
- [190] V.M. Vlasov, G.G. Yakobson, *Org. Chem. USSR* **1982**, *18*, 1955-1963.
T.I. Savchenko, L.V. Kolesnikova, T.D. Petrova, V.E. Platonov, *J. Fluorine Chem.* **1983**, *21*, 439-458.

- I.A. Os'kina, V.M. Vlasov, *Russian J. Org. Chem.* **2001**, 37, 273-282.
- R. Koppang, *J. Fluorine Chem.* **1978**, 11, 19-28.
- [191] J.G. Watkin, D.R. Click, *WO Pat. Appl.* **1998**, WO 9845039.
- [192] S. Wang, A. Hassan, *WO Pat. Appl.* **1998**, WO 9836035.
- J. Ashenhurst, L. Brancalion, S. Gao, W. Liu, H. Schmider, S. Wang, G. Wu, Q.G. Wu, *Organometallics* **1998**, 17, 5334-5341.
- [193] Y. Li, B. Han, K.M. Kadish, J.L. Bear, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4175-4176.
- [194] J.L. Bear, Y. Li, B. Han, E. Van Caemelbecke, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3053-3055.
- [195] J.L. Bear, Y. Li, B. Han, E. Van Caemelbecke, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 182-186.
- [196] J.L. Bear, Y. Li, J. Cui, B. Han, E. Van Caemelbecke, T. Phan, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 857-861.
- [197] J.L. Bear, Y. Li, B. Han, E. Van Caemelbecke, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5449-5456.
- [198] H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3363-3384.
- [199] C. Yelamos, M.J. Heeg, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3892-3894.
- [200] W. Clegg, L. Horsburgh, R.E. Mulvey, M.J. Ross, *Chem. Comm.* **1994**, 2393-2394.
- [201] R.P. Davies, R. Snaith, P.R. Raithby, J.E. Davies, unveröffentliche Ergebnisse.
- [202] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 440-444.
- [203] D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltmeyer, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 1237-1244.
- [204] M. Veith, K.L. Woll, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2379-2382.
- [205] K.W. Henderson, R.E. Mulvey, W. Clegg, P.A. O'Neil, *Polyhedron* **1993**, 12, 2535-2538.
- [206] A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, J.H. Schulte, *Acta Cryst.* **2001**, C57, 1288-1289.
- [207] D. Sorokin, Dissertation, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- [208] D.A. Long, D. Steele, *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1955-1961.
- [209] V.R. Magnuson, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2544-2550.
- [210] G.E. Coates, J. Graham, *J. Chem. Soc.* **1963**, 233-237.
- M. Kawai, T. Ogawa, K. Hirota, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **1964**, 37, 1302-1307.
- J.E. Rie, J.P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 219-224.
- [211] M.A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P.P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1135-1142.

- [212] P. Yu, H.W. Roesky, A. Demsar, T. Albers, H.-G. Schmidt, M. Noltmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1846-1847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1766-1767.
- [213] K.M. Waggoner, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Polyhedron* **1990**, *9*, 257-263.
- [214] P.J. Brothers, R.J. Wehmschulte, M.M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S.R. Parkin, P.P. Power, *Organometallics* **1994**, *13*, 2792-2799.
- [215] G.M. Sheldrick, W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279-2283.
- [216] D.C. Bradley, I.S. Harding, I.A. Maia, M. Motevalli, *J. Chem. Soc. Dalton* **1997**, 2969-2979.
- [217] J. Okuda, P. König, I.L. Rushkin, H.-C. Kang, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 37-39.
- [218] D.W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J.T. Kupec, J.L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581.
- [219] O. Wagner, M. Jansen, H.-P. Baldus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 366-370.
- [220] M. Oberthür, G. Hillebrand, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 789-794.
- [221] P. Yu, P. Müller, M.A. Said, H.W. Roesky, I. Usón, G. Bai, M. Noltmeyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1669-1674.
- [222] L.T. Armistead, P.S. White, M.R. Gagné, *Organometallics* **1998**, *17*, 216-220.
- [223] L. Kakaliou, W.J. Scanlon, B. Qian, S.W. Baek, M.R. Smith, D.H. Motry, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5964-5977.
- [224] L. Resconi, S. Guidotti, G. Baruzzi, C. Grandini, I.E. Nifant'ev, I.A. Kashulin, P.V. Ivchenko, *WO Pat. Appl.* **2000**, *WO 01/53360*.
- [225] S.R. Dubberley, B.R. Tyrrell, P. Mountford, *Acta Crystallogr.* **2001**, *57c*, 902-905.
- [226] R. Bettenhausen, W. Milius, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1337-1341.
- [227] H.C. Aspinall, M.R. Tillotson, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3229-3234.
- [228] D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021-1023.
- [229] K. Ziegler, *Belgian Pat. Appl.* **1954**, 633362.
G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143-154.
G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393-403.
- [230] D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073.
G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976.
- [231] E.J. Arlman und P. Cossee, *J. Catalysis* **1964**, *3*, 99-103.
- [232] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-146.
- [233] J.A. Ewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355-6364.

- W. Kaminsky, K. Kulper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507-508.
- [234] J.A. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 175-185.
- [235] H.W. Turner, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4942-4950.
R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387.
- [236] G.W. Coates, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85-93.
- [237] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1171.
- [238] J. Okuda, K.E. du Plooy, W. Massa, H.-C. Kang, U. Rosse, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 275-277.
J. Okuda, S. Verch, T.P. Spaniol, R. Sturmer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1429-1431.
J.C. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S.-Y. Lay, *Eur. Pat. Appl.* **1990**, *EP 0416815*.
- [239] J.L. Atwood, W.E. Hunter, D.C. Hrnecir, E. Samuel, H. Alt, M.D. Rausch, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1757-1780.
A.Y. Agarkov, V.V. Izmer, A.N. Riabov, L.G. Kuz'mina, J.A.K. Howard, I.P. Beletskaya, A.Z. Voskoboynikov, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 280-286.
- [240] H.G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323-329.
M.A. Putzer, R.J. Lachicotte, G.C. Bazan, *Inorg. Chem. Comm.* **1999**, *2*, 319-323.
- [241] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725-739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711-725.
M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1058-1076.
- [242] D.S. Williams, M.H. Schofield, J.T. Anhaus, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6728-6729.
- [243] M. Lemke, Dissertation, Universität Marburg **2002**, 130-132.
- [244] E.Y.X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [245] J. Renkema, P.J.H. Windmuller, *WO Pat. Appl.* **1998**, *WO 9857997*.
- [246] S. Lee, B.W.S. Kolthammer, M.P. Rippringer, J.J. Wooster, P.S. Chum, J.A. deGroot, *US Pat. Appl.* **2001**, *US 6172173*.
- [247] V.C. Gibson, *Eur. Pat. Appl.* **1994**, *EP 0641804*.
- [248] "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH, **1993**, 282-286.
- [249] J. Renkema, P.J.H. Windmuller, *WO Pat. Appl.* **1997**, *WO 9707146*.

- J. Renkema, B.J. Muskens, J.A.M. van Beek, G.H.J. van Doremeale, *WO Pat. Appl.* **1997**, *WO 9742241*.
- G. Evens, E.M. Pupers, A.A. Oosterlaken, J. Renkema, H.J.H. Beelen, *WO Pat. Appl.* **1999**, *WO 9900434*.
- X. Bay, *WO Pat. Appl.* **1999**, *WO 9925743*.
- [250] Y. Ma, D. Reardon, S. Gambarotta, G. Yapp, *Organometallics* **1999**, *18*, 2773-2781.
- [251] K. Feghali, D.J. Harding, D. Reardon, S. Gambarotta, G. Yapp, Q. Wang, *Organometallics* **2002**, *21*, 968-976.
- [252] N. Desmangles, S. Gambarotta, C. Bensimon, S. Davis, H. Zahalka, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 53-60.
- [253] S. Cucinella, A. De Chirico, A. Mazzei, *Eur. Polym. J.* **1976**, *12*, 65-70.
- [254] M. Hoch, J.-R. Jansen, T. Essert, A. Sattler, J. Schneider, *Eur. Pat. Appl.* **1999**, *EP 0967230*.
- [255] E. Adisson, A. Deffieux, M. Fontanille, K. Bujadoux, *J. Polym. Sci. Part A* **1994**, *32*, 1033-1041.
- [256] S. Previati, L. Abis, L. Gila, *Eur. Pat. Appl.* **1997**, *EP 0790227*.
- O. Kenichiro, A. Kazukiyo, I. Kunihiro, O. Tadanao, T. Corp, *Jap. Pat. Appl.* **1999**, *JP 11080241*.
- [257] H. Yasuda, E. Ihara, T. Fujimura, Y. Maeno, K. Ogata, Y. Sato, G. Desurmond, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2000**, *58*, 1084-1094.
- [258] D. Barbier-Baudry, S. Heiner, M.M. Kubicki, E. Vigier, M. Visseaux, A. Hafid, *Organometallics* **2001**, *20*, 4207-4210.
- [259] K.C. Hultsch, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4845-4856.
- [260] Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Organometallics* **2001**, *20*, 3510-3518.
- [261] Y. Kim, J. Verkade, *Organometallics* **2002**, *21*, 2395-2399.
- [262] B.M. Chamberlain, M. Cheng, D.R. Moore, T.M. Ovitt, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229-3238.
- M. Cheng, A.B. Attygalle, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583-11584.
- [263] N. Nomura, R. Ishii, M. Akakura, K. Aoi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938-5939.
- Y.-M. Jeon, S.J. Park, J. Heo, K. Kim, *Organometallics* **1998**, *17*, 3161-3163.
- [264] C.P. Radano, G.L. Baker, M.R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1552-1553.
- [265] W. Kaminsky, mündliche Mitteilung.

- [266] W. L. Jolly, *"The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds"*, Prentice-Hall Inc., Engelwood Cliffs, New York **1970**.
- [267] R. Hock, Dissertation, Universität Würzburg **1990**.
- [268] F.X. Kohl, P. Jutzi in: R.B. King, J.J. Eisch (Hrsg.), *Organomet. Synth.*, Elsevier, Amsterdam, **1986**, Vol. 3, 489-493.
- [269] Hermann/Brauer, *Synthetic methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, 8, 94.
- [270] H. Schmidbaur, G- Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1556-1559.
W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1452-1456.
M. Lemke, Dissertation, Universität Marburg **2001**, 151.
- [271] M. Schopf, Dissertation, Universität Marburg **1997**, 178.
- [272] D.C. Bradley, I.M. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton* **1960**, 3857-3861.
- [273] L.H. Sommer, G.M. Goldberg, J. Gold, F.C. Whitmor, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 980.
- [274] M.R. Collier, M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 445-451.
- [275] A.G. Masey, A.J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245-250.
J.L. Pohlmann, F.E. Brinckmann, *Z. Naturforsch.* **1965**, 20b, 5-8.
- [276] Hermann/Brauer, *Synthetic methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, 2, 15-16.
- [277] E. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2263-2267.
- [278] S.W. Ewart, M.C. Baird, *Topics in Catalysis* **1999**, 1-8.
- [279] D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N.J.R. von Eikema Hommes, P. van Ragué Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D.S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 528-536.
- [280] G. Chandra, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1940-1945.
- [281] R. Koppang, *Acta. Chem. Scand.* **1971**, 25, 3067-3071.
- [282] P. Schutov, mündliche Mitteilung.
- [283] A.N. Frolov, *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, 34, 1047 – 1051.
- [284] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540-1547.
- [285] Herrmann/Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, 6, 32-33.

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation

**„Synthese und katalytische Aktivität der *p*-, *d*- und *f*-Elementkomplexe mit
Phosphorylid-, Pentafluorphenylamido- und Phosphoraniminato-Liganden“**

selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Marburg, den

Alexander Khvorost